



**Joana Marli Valente  
Fernandes**

**Caracterização e avaliação de custos de  
revestimentos eletrolíticos de zinco-níquel**





**Joana Marli Valente  
Fernandes**

**Caracterização e avaliação de custos de  
revestimentos eletrolíticos de zinco-níquel**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizado sob a orientação científica do Professor Doutor Rui Ramos Ferreira e Silva, Professor Associado, e coorientação do Doutor Filipe José Alves de Oliveira, Investigador Auxiliar, ambos do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.



**O júri**  
Presidente

Professor Doutor Mário Guerreiro Silva Ferreira  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Victor Fernando Santos Neto  
Professor Auxiliar Convidado da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Rui Ramos Ferreira e Silva  
Professor Associado da Universidade de Aveiro



## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer ao Professor Doutor Rui Silva e ao Doutor Filipe Oliveira pela orientação ao longo do trabalho.

À Eng.<sup>a</sup> Ana Neto, minha orientadora na empresa, pelo apoio dado a este trabalho e pela compreensão e carinho sempre demonstrados.

Ao pessoal da Retsacoat, que sempre se mostrou disponível para ajudar.

A todos os meus amigos por todos os momentos e apoio ao longo deste caminho. Em especial à Ana Pedro, por sempre me ouvir, me aconselhar e me apoiar. Por todos os dias estar presente.

Aos meus pais, à minha irmã, ao meu cunhado e à minha família, pelo apoio incondicional que sempre demonstraram, pelo amor e pela força.

Ao Hugo, um muito obrigado pelo amor, pela amizade, pelo companheirismo, pela paciência e pela confiança.

A todos, muito obrigado!





## **palavras-chave**

Revestimentos eletrolíticos; zinco-níquel; eletrodeposição.

## **resumo**

Este estágio curricular foi realizado na empresa Retsacoat - Tratamentos de Superfícies Metálicas Lda., pertencente ao grupo Pecol, sediada na zona industrial de Raso de Paredes, em Águeda.

O trabalho teve como objetivo a caracterização de revestimentos eletrolíticos de zinco-níquel em três tipos de elementos de fixação, com diferentes tipos de acabamento, bem como o cálculo dos seus custos de produção por unidade. Os acabamentos estudados foram zinco-níquel, zinco-níquel com aplicação de um agente de redução do coeficiente de atrito ao torque (TNT11), e zinco-níquel com acabamento orgânico. Numa destas amostras procurou-se estudar o fenómeno da fragilização por hidrogénio e fizeram-se testes de desidrogenação com diferentes condições. Outro objetivo subjacente passou pela análise de defeitos de uma das peças estudadas. A peça em questão apresentava zonas fundidas, não se sabendo qual a sua origem.

Para análise e caracterização destas peças usaram-se técnicas como medição de dureza, medição de microdureza, microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de dispersão de raios-X, difração de raios-X e perfilometria ótica 3D, na Universidade de Aveiro e, ensaios de resistência à camara de nevoeiro salino, medição de espessuras de revestimento e desidrogenação, na empresa Retsacoat.

O custo das peças foi calculado com base no peso de carga, na área a revestir, nos parâmetros aplicados na linha e no custo dos produtos químicos usados nos banhos, bem como o seu arraste.

O processo de eletrodeposição de zinco-níquel exige muito controlo, pelo que os resultados finais têm de ir ao encontro do estabelecido pelas normas dos clientes. Os resultados das medições de espessuras de revestimentos encontraram-se dentro do pretendido e pedido pelas normas. O valor médio da microdureza do revestimento ZnNi foi de 407 HV. A amostra que apresentou maior valor de rugosidade foi aquela à qual foi aplicado como acabamento o agente TNT 11, responsável por fazer aumentar o coeficiente de atrito do revestimento. As amostras não resistiram na câmara de nevoeiro as 720 horas referidas pelas normas. Relativamente ao estudo da fragilização por hidrogénio, estabeleceu-se a relação entre este tratamento e a dureza do aço, resultante do tratamento de desidrogenação. As amostras desidrogenadas imediatamente após saída da linha de zincagem apresentaram valores de dureza inferiores às amostras desidrogenadas após 22 horas de saída da linha de zincagem.



**key-words**

Electroplated coatings; zinc-nickel; electroplating.

**abstract**

This internship was performed at the company Retsacoat - Tratamentos de Superfícies Metálicas Lda., belonging to the Pecol group, with headquarters in industrial zone Raso de Paredes, in Águeda.

The study aimed to characterize electrolytic zinc-nickel coatings on three types of fasteners, with different types of coats, as well as to estimate their costs per unit. The coatings studied were zinc-nickel, zinc-nickel with application of a *Torque'N'Tension* (TNT 11) agent and zinc-nickel with organic finishing. In one of these samples we tried to study the phenomenon of hydrogen embrittlement and dehydrogenation tests were made with different conditions. Other underlying objective was a defect analysis of the pieces studied. The piece in question had melted zones, their origin being unknown.

For the analysis and characterization of these pieces several techniques were used such as hardness and microhardness measurement, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray diffraction and 3D optical profilometry, at the University of Aveiro and ageing tests in salt spray chamber, measurement of coating thicknesses and dehydrogenation, at Retsacoat company.

The cost of pieces was calculated based on the load weight, area to be coated, parameters applied in line, cost of chemicals used in the baths, and drag-outs.

The process for zinc-nickel electroplating requires much control, so that the final results have to be in accordance with the requirements of the clients. The results of measurements of coating thickness are within those required by the standards. The average microhardness of the ZnNi coating was 407 HV. The sample showing the higher roughness was the one to which was applied finishing the TNT 11 agent, responsible for increase the coefficient of friction of coating. Samples did not endure the spray chamber testing for the 720 hours requested by the standards. For the study of hydrogen embrittlement, it was found the correspondence between this treatment and the hardness of the steel after the dehydrogenation treatment. Samples dehydrogenated immediately after electroplating line output showed lower hardness values than to dehydrogenated sample after 22 hours of exit of the electroplating line.



# Índice

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Capítulo I – Introdução .....	1
Capítulo II – Considerações gerais e descrição do processo de eletrodeposição.....	5
II.1. Suscetibilidade de materiais metálicos à corrosão e seu revestimento.....	5
II.2. Eletrodeposição de ligas zinco-níquel .....	6
II.3. Co-deposição anômala.....	7
II.4. Parâmetros de eletrodeposição.....	8
II.4.1. Efeito da composição do banho.....	8
II.4.2. Efeito da temperatura de deposição .....	9
II.4.3. Efeito da densidade de corrente .....	10
II.5. Fragilização por hidrogénio .....	11
II.6. Desidrogenação .....	12
II.7. Processamento .....	13
II.7.1. Desengorduramento químico .....	15
II.7.2. Desengorduramento eletrolítico.....	15
II.7.3. Decapagem.....	15
II.7.4. Ativação sódica (neutralização).....	15
II.7.5. Lavagens.....	16
II.7.6. Deposição de ZnNi .....	16
II.7.7. Passivação .....	19
II.7.8. Selante e <i>Torque’N’Tension</i> .....	19
II.7.9. Secagem .....	20
Capítulo III - Produção e caracterização de revestimento ZnNi .....	21
III.1. Peças selecionadas.....	21
III.2. Tipos de deposição .....	22
III.3. Desidrogenação .....	24
III.4. Técnicas de caracterização .....	25

III.4.1. Medição de espessuras de revestimento.....	25
III.4.2. Resistência à corrosão na câmara de nevoeiro salino.....	28
III.4.3. Medição de microdureza de revestimentos .....	29
III.4.4. Medição de rugosidade de revestimentos .....	30
III.4.5. Difração de Raios-X .....	30
III.4.6. Preparação metalográfica.....	30
III.4.7. Medição de durezas do aço.....	31
Capítulo IV – Resultados e discussão .....	33
IV.1. Espessura dos revestimentos .....	33
IV.2. Microdureza dos revestimentos .....	34
IV.3. Rugosidade dos revestimentos .....	35
IV.5. Fases cristalinas presentes nos revestimentos .....	41
IV.6. Ensaio de câmara de nevoeiro salino .....	43
IV.7. Análise de amostras com <i>melting</i> .....	45
IV.8. Dureza do aço.....	49
IV.9. Custos totais de cada amostra.....	50
Capítulo V - Trabalho extracurricular desenvolvido na empresa.....	53
Capítulo VI – Conclusões .....	55
Bibliografia .....	57
Anexos .....	61

## Lista de Figuras

Figura 1. Peças revestidas com Zinco-Níquel, à esquerda. Peças revestidas com Zinco-Níquel, com passivação negra, à direita. ....	2
Figura 2. Efeito da temperatura de deposição no teor de Ni. (400 min, 1 A/dm <sup>2</sup> ). Adaptado da referência [15]. ....	9
Figura 3. Efeito da densidade de corrente no teor de Ni (400 min, 27°C). Adaptado da referência [15]. ....	10
Figura 4. Parafuso em aço com fissura causada pela fragilização por hidrogénio [21]. ....	12
Figura 5. Linha de tratamentos com zinco alcalino e zinco-níquel, à esquerda. Tambor imerso na solução do banho, à direita. ....	13
Figura 6. Fluxograma do processo aplicado. ....	14
Figura 7. Meias bolas de zinco, à esquerda. Cesta com bolas de zinco, já um pouco dissolvida, à direita. ....	16
Figura 8. Eléttodos de cobre, aplicados nas tinas de desengorduramento eletrolítico e nas tinas de eletrodeposição. ....	17
Figura 9. Eléttodos de cobre no interior das tinas de eletrodeposição. ....	17
Figura 10. Cesta anódica, colocada no interior das tinas. ....	18
Figura 11. Tambor aberto. ....	18
Figura 12. Retificadores. ....	19
Figura 13. Coeficiente de atrito conseguido por cada produto [20]. ....	20
Figura 14. Centrifugadores da linha de secagem da Retsacoat. ....	20
Figura 15. Perno-L. ....	21
Figura 16. Perno-C, revestido com ZnNi (à esquerda) e com capa negra Zyntek (à direita). ....	21
Figura 17. Parafuso M5×60. ....	22
Figura 18. Fischerscope X-Ray XDL. ....	25
Figura 19. Porta amostras para medição de concentração de Zn e de Ni no banho. ..	25
Figura 20. Célula de Hull, elaboração à esquerda e resultado final à direita. ....	26
Figura 21. Esquema com o princípio de funcionamento do Fischerscope X-Ray XDL. Adaptado da referência [28]. ....	26
Figura 22. Tubo de raios-X, parte integrante do Fischerscope X-Ray XDL [28]. ....	27
Figura 23. Padrões de calibração usados no Fischerscope X-Ray XDL [28]. ....	27
Figura 24. Câmara de nevoeiro salino da Retsacoat. ....	28
Figura 25. Peças suspensas dentro da câmara de nevoeiro salino na Retsacoat. ....	28
Figura 26. Cabeças dos parafusos, cortadas para difração de raios-X. ....	30

Figura 27. Suporte de amostras para SEM. ....	31
Figura 28. Amostra embutida em resina. ....	31
Figura 29. Medida de indentação no <i>software ImageJ</i> . ....	32
Figura 30. Aspeto da superfície do revestimento na cabeça do parafuso. ....	35
Figura 31. Imagem tridimensional da superfície da cabeça do parafuso. ....	36
Figura 32. Aspeto da superfície do revestimento no corpo do parafuso. ....	36
Figura 33. Imagem tridimensional da superfície do corpo do parafuso. ....	37
Figura 34. Aspeto da superfície do revestimento na cabeça do perno-C. ....	38
Figura 35. Aspeto da superfície do revestimento no corpo do perno-C. ....	38
Figura 36. Imagem tridimensional da superfície do corpo do perno-C. ....	39
Figura 37. Aspeto da superfície do revestimento na cabeça do perno-L. ....	39
Figura 38. Imagem tridimensional da superfície da cabeça do perno-L. ....	40
Figura 39. Aspeto da superfície do revestimento no corpo do perno-L. ....	40
Figura 40. Imagem tridimensional da superfície do corpo do perno-L. ....	41
Figura 41. Difractograma da amostra de perno-C. ....	42
Figura 42. Difractograma da amostra de parafuso. ....	42
Figura 43. Difractograma da amostra de perno-L. ....	43
Figura 44. Resultados da resistência à câmara de nevoeiro salino. ....	44
Figura 45. Amostras de perno-L após o ensaio de câmara de nevoeiro salino. ....	44
Figura 46. Amostras de parafuso após o ensaio de câmara de nevoeiro salino. ....	45
Figura 47. Amostras de Perno-L com zonas fundidas identificadas. ....	46
Figura 48. Espectro de EDS do aço. ....	46
Figura 49. Espectro de EDS do revestimento fundido. ....	47
Figura 50. Vista em secção do revestimento, com diferentes ampliações. ....	47
Figura 51. Imagens SEM do revestimento na zona fundida, com duas ampliações. ...	48
Figura 52. Imagens SEM das fissuras do revestimento, com diferentes ampliações. A micrografia da direita foi obtida no lado oposto à zona fundida. ....	48
Figura 53. Custo unitário de cada amostra (cêntimos/unidade). ....	52



## Lista de Tabelas

Tabela 1. Tipos de revestimentos aplicados na Retsacoat, espessura, resistência à corrosão (branca e vermelha), existência (ou não) de crômio hexavalente e modo de aplicação [2].	3
Tabela 2. Composição química do aço do Perno-L. EN <i>Steel Number</i> 1.5530 [27]	22
Tabela 3. Composição química do Perno-C. EN <i>Steel Number</i> 1.5525 [27]	22
Tabela 4. Composição química do aço do parafuso. EN <i>Steel Number</i> 1.5523 [27]	22
Tabela 5. Gama de trabalho aplicada às amostras selecionadas.	23
Tabela 6. Gama de trabalho aplicada aos pernos, na linha de secagem.	23
Tabela 7. Gama de trabalho aplicada ao parafuso, na linha de secagem.	24
Tabela 8. Gamas de trabalho aplicadas na linha.	24
Tabela 9. Parâmetros gerais da câmara de nevoeiro salino, controlados diariamente na Retsacoat [30]	29
Tabela 10. Valores de referência (especificados na norma PSA PEUGEOT - CITROËN B15 4102) e valores médios de espessura de revestimento ZnNi nas amostras do Perno-L.	33
Tabela 11. Valor de referência (especificado na norma BMW Group Standard - GS 90010-1) e valor médios de espessura de revestimento ZnNi nas amostras do Perno-C.	33
Tabela 12. Valores de referência (especificados na norma normas Bosch N67F82612) e valores médios de espessura de revestimento ZnNi nas amostras do parafuso.	34
Tabela 13. Valores de rugosidade <i>Sa</i> dos revestimentos.	35
Tabela 14. Valores de Rugosidade <i>Ra</i> dos revestimentos.	35
Tabela 15. Valores de dureza do aço das amostras PL.	49
Tabela 16. Dados relativos ao Perno-L.	50
Tabela 17. Dados relativos ao Perno-C.	50
Tabela 18. Dados relativos ao parafuso.	50
Tabela 19. Dados relativos ao Perno-L.	51
Tabela 20. Dados relativos ao Perno-C.	51
Tabela 21. Dados relativos ao parafuso.	51



## Capítulo I – Introdução

O presente estágio desenvolveu-se no âmbito de uma parceria entre o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e a empresa Retsacoat - Tratamentos de Superfícies Metálicas Lda., pertencente ao grupo Pecol, sediada na zona industrial de Raso de Paredes, em Águeda. A Pecol foi fundada em 1983 e os seus primeiros anos foram dedicados à produção de parafusos para a indústria de ferragens de madeira. Após 14 anos de grande vigor comercial, a Pecol adquiriu a maior empresa ibérica de fabrico de parafusos, a Herza. Este passo proporcionou uma mudança assinalável no contexto competitivo da empresa que a partir daí passou a ter como estratégia diversificar a gama de produtos e reforçar e alargar a oferta aos clientes.

Para dar resposta a esta nova realidade a Pecol colocou em prática uma reestruturação interna e separou as diversas atividades do grupo. Assim, a empresa única Pecol – Fábrica de Parafusos deu origem a três empresas: a Pecol - Sistemas de Fixação SA, que assume uma vocação comercial dentro do grupo e passou a ser a empresa que vende os produtos fabricados e outros comprados em parcerias com terceiros; a Pecol 2 - Componentes Industriais (agora com o nome de Pecol Automotive) que é a empresa especialista na estampagem/deformação a frio e roscagem de peças em aço; e a Retsacoat, empresa dedicada a tratamentos térmicos e tratamentos de superfície (anticorrosivos).

A Retsacoat foi fundada em 2001. A unidade de tratamentos térmicos funciona em contínuo numa linha automática de comprimento total superior a 45 metros e tem uma capacidade de produção de 1 t/hora. Os equipamentos estão direcionados para tratamentos de têmpera e revenido, cementação, carbonitruração e recozimento até 650°C. A unidade de tratamentos de superfície, na qual o presente estágio teve lugar, está vocacionada para tratamentos anticorrosivos de superfícies metálicas. Nesta unidade realizam-se processos não eletrolíticos patenteados como o DACROMET® e o GEOMET® (ambos à base de zinco e alumínio) [1] e eletrolíticos como o zincado e o zinco-níquel. Existem três linhas de processos eletrolíticos, estando prevista a construção de uma quarta, e duas linhas de processos não eletrolíticos. Fazem-se também acabamentos decorativos como niquelado, latonado, inox oxidado, inox polido e latão polido. Os produtos tratados são essencialmente parafusos e peças de pequeno calibre (ver Figura 1).



Figura 1. Peças revestidas com Zinco-Níquel, à esquerda. Peças revestidas com Zinco-Níquel, com passivação negra, à direita.

Na Retsacoat todos os tratamentos de superfície exigem um grande controlo de processo e de produto final e, por isso, no laboratório de qualidade são realizados ensaios e análises de controlo para garantir que as características do produto estejam conformes. No laboratório de tratamento de superfícies o controlo de processos é feito diariamente através de análises químicas de teores e viscosidades, para os processos não eletrolíticos, e célula de Hull, para controlo dos banhos dos processos eletrolíticos. O produto final é avaliado em aspeto visual, espessura e resistência em ambiente salino.

O ambiente é também uma preocupação desde o início da atividade da empresa, sendo que os efluentes líquidos e gasosos dos processos são tratados numa unidade de lavagem de gases e numa ETAR própria. A Retsacoat distingue-se assim dos demais fabricantes de revestimentos anticorrosivos pela qualidade empregue nos processos e cuja prova são as várias certificações de qualidade que a empresa possui (certificada pela ISO 9001:2008 “Sistemas de Gestão da Qualidade”). Assim, são garantidas as especificações dos diferentes produtos de acordo com as normas estabelecidas pelos clientes como Pecol Automotive (cliente principal), Turalmo, H. Brandão, André Estima, Sopais, entre outros.

Os tipos de revestimentos aplicados na Retsacoat estão resumidos na Tabela 1, bem como algumas das suas características gerais.

Tabela 1. Tipos de revestimentos aplicados na Retsacoat, espessura, resistência à corrosão (branca e vermelha), existência (ou não) de crómio hexavalente e modo de aplicação [2].

<b>Revestimento</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Corrosão branca* (horas)</b>	<b>Corrosão vermelha** (horas)</b>	<b>Crómio VI</b>	<b>Modo de aplicação</b>
<i>Geomet Grau A</i>	5 - 8	250	600	Não	Centrifugadora e suspensão
<i>Geomet Grau B</i>	8 - 10	250	1000	Não	Centrifugadora e suspensão
<i>Dacromet Grau A</i>	5 - 7	250	600	Sim	Centrifugadora e suspensão
<i>Dacromet Grau B</i>	8 - 10	250	1000	Sim	Centrifugadora e suspensão
<i>Geoblack</i>	10 - 12	240	800	Não	Centrifugadora e suspensão
<i>Zinco-Níquel</i>	5 - 12	200	1000	Não	Tambor
<i>Zincado Irisado</i>	5 - 10	96	168	Não	Tambor
<i>Zincado Azul</i>	5 - 12	24	72	Não	Tambor
<i>Zincado Amarelo</i>	5 - 12	96	240	Sim	Tambor
<i>Zincado Preto</i>	5 - 12	48	144	Sim	Tambor
<i>Zincado Azul + JS500</i>	8 - 12	96	240	Não	Tambor
<i>Zincado Amarelo + JS500</i>	8 - 12	120	400	Sim	Tambor
<i>Zinco Ferro Negro</i>	5 - 10	96	400	Não	Tambor
<i>Niquelado</i>	5 - 10	-	24	Não	Tambor
<i>Latonado</i>	-	-	24	Não	Tambor

**NOTA:** \* **Corrosão Branca – corrosão do zinco**

\*\* **Corrosão Vermelha – corrosão do ferro**

O objetivo geral deste estágio foi a caracterização física e microestrutural de revestimentos de zinco-níquel obtidos por eletrodeposição, bem como a caracterização morfológica superficial de diferentes acabamentos aplicados após revestimento. Utilizaram-se técnicas de análise não disponíveis na empresa e existentes na Universidade de Aveiro, com vista a um conhecimento mais sustentado do ponto de vista científico e técnico. A estimativa dos custos associados a cada amostra constituíram também parte integrante deste estudo. Foi ainda estudado o problema de fusão de revestimento associado a uma das amostras escolhidas.

Este trabalho está estruturado em 5 capítulos, organizados e distribuídos da forma a seguir descrita.

No presente Capítulo I – Introdução – apresenta-se a empresa, o objetivo e a estrutura do trabalho.

No Capítulo II – Fundamentos – abordam-se tópicos relativos à suscetibilidade dos metais à corrosão, à produção de revestimentos de zinco-níquel obtidos por eletrodeposição para proteção de metais e ao processamento dos mesmos, aplicado na Retsacoat.

Neste capítulo, são apresentados os vários tipos de revestimentos que podem ser aplicados por eletrodeposição. É abordada de forma mais destacada a eletrodeposição de ligas zinco-níquel. Este tipo de revestimento é cada vez mais utilizado na indústria devido às melhores propriedades mecânicas e anti-corrosivas destas ligas. Ainda dentro deste tema apresentam-se os parâmetros mais controlados em banhos alcalinos de zinco-níquel, bem como a temperatura de deposição, a composição do banho e a densidade de corrente aplicada. De seguida, a fragilização por hidrogénio e a desidrogenação são abordados por serem, no primeiro caso, um fenómeno decorrente da incorporação e retenção de hidrogénio em metais e, no segundo caso, um pós-tratamento efetuado com a finalidade de evitar a fragilização por hidrogénio. Este capítulo é encerrado com a apresentação do processamento de revestimentos de zinco-níquel da Retsacoat, descrevendo as etapas de desgorduramento químico e eletrolítico, decapagem, ativação sódica, deposição zinco-níquel, passivação, aplicação de *top coats* e secagem.

No Capítulo III – Produção e caracterização de revestimentos zinco-níquel – descreve-se o processo de produção usado nas amostras escolhidas e as técnicas utilizadas para a sua caracterização.

No Capítulo IV – Resultados e discussão – apresentam-se detalhadamente os resultados de cada técnica utilizada e analisam-se os mesmos com base na metodologia descrita no capítulo III.

No capítulo V – Trabalho na empresa – apresenta-se de forma resumida todo o trabalho feito na empresa, suplementar ao tema de relatório de estágio.

No Capítulo VI – Conclusões – apresentam-se as principais conclusões decorrentes dos ensaios realizados.

## **Capítulo II – Considerações gerais e descrição do processo de eletrodeposição**

### **II.1. Suscetibilidade de materiais metálicos à corrosão e seu revestimento**

Os materiais à base de ferro são amplamente usados em diversas áreas e a sua degradação devido à corrosão é um problema já bastante conhecido. A corrosão é um processo natural, definida como sendo a deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica de fatores externos [3].

A corrosão de materiais metálicos é associada à perda de material sob a ação do meio envolvente e pode representar um enorme problema em muitas atividades. A variedade de produtos de corrosão que se podem formar depende das condições do meio envolvente. Por vezes, a presença de produtos de corrosão, como a ferrugem (óxidos e hidróxidos de ferro), é a única forma que existe para se detetar que um material está corroído.

Os revestimentos para aplicações de prevenção contra a corrosão podem ser divididos em dois grupos: metálicos e não metálicos. O conceito de revestimento metálico consiste na aplicação de um metal menos nobre sobre o metal a proteger. Podem ser aplicados em quase todos os metais e ligas metálicas, utilizando métodos como eletrodeposição (eletrozincagem, por exemplo), galvanização a quente, pulverização térmica, deposição de vapor, implementação iónica, entre outros [4].

Os revestimentos aplicados por eletrodeposição protegem os metais de três formas:

- a) Proteção catódica, por corrosão sacrificial do revestimento, como é o caso dos revestimentos de Zn em aço.
- b) Proteção por ação de barreira, mediante a interposição de revestimentos mais resistentes à corrosão entre o meio ambiente e um substrato menos resistente à corrosão. Os sistemas de revestimento cobre-níquel-crómio são exemplos deste tipo de revestimentos.
- c) Modificação ou controlo do ambiente, combinado com um revestimento impermeável, como é o caso da folha-de-flandres usada em embalagens de alimentos [4].

A peça a ser revestida é usada como cátodo e o eletrólito contém sais do metal protetor, podendo o ânodo ser o mesmo metal a ser depositado. Podem ser usados ânodos solúveis ou insolúveis. A eficiência do processo depende de vários parâmetros como temperatura de banho, densidade de corrente, composição do banho, etc [5].

## II.2. Eletrodeposição de ligas zinco-níquel

“*Electroplating*”, como é conhecido pelo termo em inglês, é a eletrodeposição de um revestimento metálico aderente sobre uma superfície que se comporta como eletrodo (cátodo) com a finalidade de assegurar propriedades ou dimensões diferentes das originais. Estes revestimentos são aplicados a substratos metálicos para decoração, proteção, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, propriedades elétricas, propriedades magnéticas, soldabilidade, redução de atrito, entre outras.

A eletrodeposição de ligas envolve, de forma geral, três estágios:

- a) Migração iônica: os íons hidratados no eletrólito migram em direção ao cátodo sob influência do potencial aplicado, bem como através de difusão e/ou convecção.
- b) Transferência de elétrons: na área superficial do cátodo, os íons metálicos hidratados entram na dupla camada de difusão onde as moléculas de água dos íons hidratados são alinhadas pelo campo presente nesta camada. Subsequentemente, os íons metálicos entram na dupla camada fixa e, porque o campo presente é superior, a zona hidratada é perdida. De seguida, sobre a superfície do cátodo, o íon individual é neutralizado e adsorvido.
- c) Incorporação: os átomos adsorvidos percorrem os pontos de crescimento no cátodo e são incorporados na rede de crescimento [6].

Em geral, quando um metal é imerso numa solução que contém os seus próprios íons, alguns átomos da superfície do metal tornam-se hidratados e dissolvem-se na solução. Ao mesmo tempo, íons da solução são depositados sobre o eletrodo. A taxa destes dois processos opostos é controlada pelas diferenças de potencial na interface solução-metal.

A eletrodeposição de ligas de zinco, entre as quais se destacam as de zinco-níquel (ZnNi) é considerada uma das principais formas de proteção contra a corrosão do aço. Estas ligas fornecem proteção sacrificial ao aço, bem com as ligas zinco-cobalto (ZnCo), e zinco-ferro (ZnFe) [7]. São desenvolvidas com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão do metal puro, uma vez que o seu potencial padrão de redução é baixo ( $E^0 = -0,76$  V) [3] e este corrói facilmente.

O interesse pelos revestimentos anticorrosivos de zinco-níquel (ZnNi) tem aumentado ao longo dos anos devido às melhores propriedades mecânicas e anti-corrosivas destas ligas, quando comparados com revestimentos de Zn puro [8]. Estas ligas dissolvem-se mais lentamente que o Zn puro e são frequentemente usadas em virtude da sua longa duração, especialmente na indústria automóvel [9]. No entanto, também têm variadas aplicações nas indústrias aeronáutica, de transportes e eletrónica [10].



Estes revestimentos apresentam várias vantagens em relação aos de zinco puro, sendo algumas delas a resistência a temperaturas superiores sem perda de resistência anticorrosiva, constituírem substratos com excelentes condições de aderência de pinturas posteriores, permitirem o contato com outros metais sem haver risco de corrosão galvânica e, apesar de serem mais dispendiosos que os revestimentos de zinco puro para espessuras iguais, tornaram-se mais económicos para níveis de proteção equivalentes [11].

O máximo de proteção destas ligas é encontrado para teores de níquel entre 10 a 15 % em peso. As ligas com esta composição apresentam melhor resistência à corrosão, formabilidade superior e soldabilidade melhorada [7].

Estudos anteriores efetuados em revestimentos de ZnNi com quantidades de Ni entre 0,42 e 21,3% em peso mostraram que o desempenho ótimo da taxa de corrosão ( $A/cm^2$ ) foi observado em ligas com quantidades intermédias de Ni [12].

As ligas ZnNi são geralmente depositadas a partir de banhos ácidos, no entanto, alguns eletrólitos alcalinos têm vindo a ser usados. Os banhos ácidos operam com altas densidades de corrente e os revestimentos de ZnNi têm uma quantidade de Ni relativamente baixa (normalmente 5 a 10 % em peso) sendo que a distribuição do Ni ao longo do substrato não é uniforme. Pelo contrário, os banhos alcalinos operam com baixa densidade de corrente e conseguem-se revestimentos mais uniformes, com maiores quantidades de níquel em comparação aos banhos ácidos (e assim, melhor resistência à corrosão) [7].

### **II.3. Co-deposição anómala**

A deposição de ligas ZnNi é considerada por Brenner, citado por Vasilache et al., como uma co-deposição anómala [8]. Neste processo, ocorre a deposição preferível do metal menos nobre, isto é, do zinco. Existem algumas propostas para explicar este processo, sendo a mais antiga denominada por “*hydroxide suppression mechanism*” (HSM). Segundo esta teoria, a deposição preferencial do zinco é atribuída ao desenvolvimento de hidrogénio durante a deposição da liga ZnNi. A precipitação de hidrogénio poderá levar ao aumento do pH na superfície do cátodo e provocar a formação de  $Zn(OH)_2$ , que cobre a superfície catódica agindo como uma membrana seletiva que inibe o movimento de iões de níquel do eletrólito para a superfície catódica. Com base neste mecanismo, qualquer parâmetro que possa causar o aumento de pH do eletrólito de ZnNi promoverá a deposição de Zn [8]. No entanto, Chassaing e Fabri Miranda, citados por

Xiaoping Qiao et al., observaram que a quantidade de zinco nos revestimentos diminui com o aumento de pH no eletrólito, contrariamente à teoria HSM. Outra teoria assume que a deposição do zinco ocorre devido a uma deposição subpotencial do zinco na superfície dos metais do grupo do ferro desde que o potencial de deposição do zinco na superfície destes materiais seja mais alto do que na superfície de outros metais. No entanto, esta teoria não explica como é que o zinco se deposita continuamente quando a superfície dos revestimentos de ZnNi está inteiramente ocupada por átomos de zinco. Além disso, esta teoria também não explica a deposição preferencial de níquel em condições particulares, como a baixa densidade de corrente e o baixo potencial de deposição. Na deposição destas ligas, o processo de co-deposição é afetado por vários fatores como composição do banho, temperatura, densidade de corrente, potencial de deposição e pH do banho [10].

## **II.4. Parâmetros de eletrodeposição**

### **II.4.1. Efeito da composição do banho**

Alguns estudos mostraram modificação de propriedades da liga ZnNi com o pH do eletrólito. Geralmente, observa-se a modificação da composição química da liga. Alfantazi et al., citados por Qiao et al., observou muitas micro-fissuras em revestimentos ZnNi quando o teor em Ni nos revestimentos estava acima de 60% [10]. O aparecimento das fissuras nos revestimentos foi atribuído ao hidrogénio por Abdelrehim et al, citados por Qiao et al [10].

Os compostos (orgânicos ou inorgânicos) adicionados ao banho também têm influência sobre o produto final, pois cada um desempenhará o seu papel no decorrer da deposição do revestimento. Podem ser classificados em aditivos, agentes tensioativos ou agentes complexantes, conforme a sua ação. Os aditivos levam à formação de depósitos brilhantes e com baixa tensão interna. Os agentes tensioativos têm como função diminuir a tensão superficial na interface cátodo/solução de modo a evitar a aderência de bolhas de hidrogénio nas peças.

Por fim, e em relação aos agentes complexantes, estes, quando presentes nos banhos, levam à formação de depósitos com estrutura granular mais fina do que em banhos com sais simples. Quando um ião é complexado a sua atividade resultante é mais baixa em relação ao seu estado hidratado, sendo o seu potencial padrão deslocado para potenciais mais catódicos. Assim, há uma predominância da velocidade de nucleação em relação à velocidade de crescimento, levando a uma estrutura granular mais fina [13].

Os banhos de ZnNi alcalino contêm, geralmente, íons de zinco e de níquel, um hidróxido de metal alcalino e um agente complexante para o níquel. Industrialmente, os eletrólitos contêm vários aditivos que incluem abrillantadores e promotores de eficiência [14].

#### II.4.2. Efeito da temperatura de deposição

A temperatura de deposição é um dos fatores mais importantes na eletrodeposição de ligas pois está diretamente relacionada com a composição, estrutura e propriedades das ligas. Na Figura 2 está ilustrado um gráfico que representa a variação da percentagem de Ni com a temperatura de deposição.

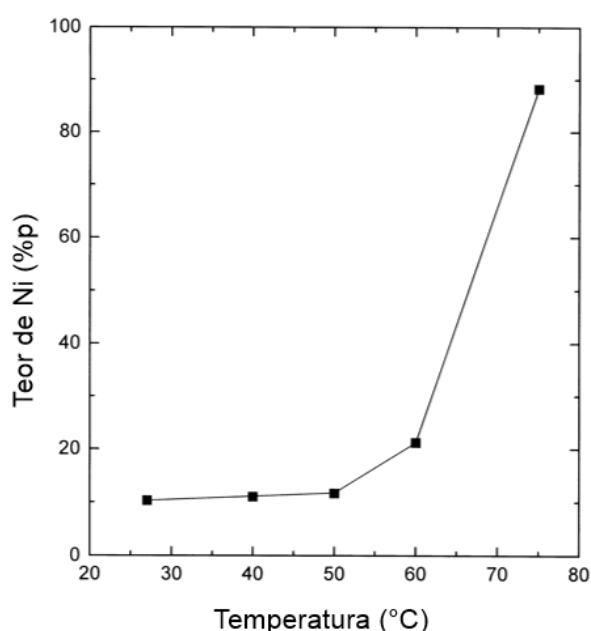


Figura 2. Efeito da temperatura de deposição no teor de Ni. (400 min, 1 A/dm<sup>2</sup>). Adaptado da referência [15].

É possível verificar que a partir de 50°C a quantidade de Ni aumenta, levando assim a uma mudança na composição do revestimento ZnNi, causada pela mudança do potencial catódico no processo [10]. Já abaixo desta temperatura, que é normalmente a gama de temperatura de trabalho utilizada, a quantidade de Ni mantém-se relativamente constante. Estudos anteriores mostraram que quando a temperatura aumenta até 70°C, aparecem algumas fissuras finas na superfície do revestimento [10].

Brenner observou que, quando a temperatura do banho é aumentada, a polarização catódica favoreceria uma diminuição do metal menos nobre (Zn), enquanto a difusão favoreceria um aumento do mesmo [15].

Para ligas ZnNi o efeito da polarização predomina sobre a difusão, uma vez que a quantidade de Ni na liga aumenta com a temperatura, como se verifica no gráfico da Figura 2.

#### II.4.3. Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente refere-se à razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo envolvido, podendo este funcionar como ânodo ou cátodo. Assim:

- Densidade de corrente anódica ( $I/A_a$ ): dada pela razão entre a corrente externa aplicada ( $I$ ) e a área do ânodo ( $A_a$ );
- Densidade de corrente catódica ( $I/A_c$ ): dada pela razão entre a corrente externa aplicada ( $I$ ) e a área do cátodo ( $A_c$ ).

Os valores de densidade catódica, quando acima ou abaixo da faixa estabelecida, podem afetar a qualidade e a aparência dos revestimentos.

De forma geral, as faixas de densidade de corrente aplicadas são definidas tendo em conta o tipo de banho e as condições de trabalho e é aplicado um valor médio de densidade de corrente catódica, indicado pelo fornecedor do banho [3].

Na Figura 3 está ilustrado um gráfico que representa a variação da percentagem de Ni com a densidade de corrente.

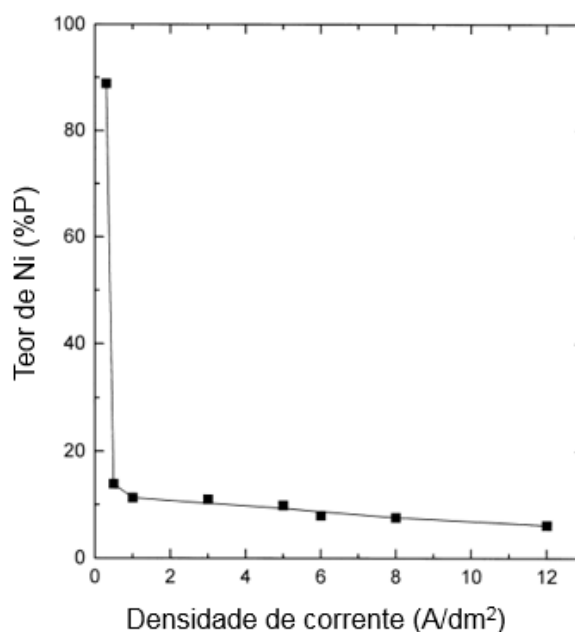


Figura 3. Efeito da densidade de corrente no teor de Ni (400 min, 27°C). Adaptado da referência [15].

Nota-se que com densidade de corrente  $0,2 \text{ A/dm}^2$ , o teor em Ni na liga é alto com aproximadamente 90 % peso. Após este valor de densidade de corrente, existe um decréscimo repentino no teor de Ni, que vai depois diminuindo lentamente, à medida que o valor de densidade de corrente aumenta.

Quando o valor de densidade aumenta, o potencial catódico desloca-se para valores mais negativos, onde a deposição de Zn é mais favorável que a de Ni. A deposição de Zn começa entre  $0,3$  e  $0,5 \text{ A/dm}^2$ , resultando num decréscimo no teor de Ni [15].

Os banhos de ZnNi produzem depósitos semi-brilhantes a baixas densidades de corrente e depósitos brilhantes e porosos a altas densidades de corrente. De forma geral, estudos anteriores demonstraram que há um aumento do metal mais nobre no revestimento quando a densidade de corrente aplicada é aumentada [16].

## **II.5. Fragilização por hidrogénio**

A fragilização por hidrogénio ocorre em metais e ligas não ferrosas e é um fenómeno decorrente da incorporação e retenção de hidrogénio, levando à criação de tensões internas elevadas. O hidrogénio pode ser introduzido durante tratamento térmico, lavagem, fosfatação, eletrodeposição, entre outros, como resultado de reações de proteção catódica ou reações de corrosão [17].

A dureza do material potencia negativamente o problema da fragilização por hidrogénio. Os materiais mais duros são mais suscetíveis a falhas do que os mais macios. Em geral, e aplicando-se a elementos de fixação, se a dureza é menor do que 35 HRC, provavelmente haverá poucos problemas com a fragilização por hidrogénio. No entanto, se o elemento de fixação possuir dureza acima de 40 HRC, os problemas são mais prováveis de ocorrer [18].

A fragilização por hidrogénio é classificada em três tipos:

- Fragilização por hidrogénio interna reversível: também denominada como fratura retardada ou fragilização com baixa taxa de deformação;
- Fragilização por hidrogénio associada ao ambiente;
- Fragilização pela reação do hidrogénio [19].

A rutura induzida pelo hidrogénio ocorre quando se formam moléculas de  $\text{H}_2$  na matriz metálica. Quando isto acontece em “grande escala” resulta num aumento de pressão local. Se o aumento de pressão ocorrer perto da superfície do material, o resultado serão bolhas na superfície. Se o aumento de pressão ocorrer afastado da superfície, o material irá expandir e haverá formação de fissuras. [20] Na Figura 4 está ilustrado um parafuso com

fissura causada pela fragilização por hidrogénio, que pertencia à estrutura do “Cheesegrater” (segundo maior arranha-céus de Londres) [21].



Figura 4. Parafuso em aço com fissura causada pela fragilização por hidrogénio [21].

A suscetibilidade do aço à fragilização depende em grande parte da sua microestrutura. A estrutura martensítica combinada com grãos ferríticos equiaxiais e carbonetos esferoidais distribuídos uniformemente por toda a matriz tem máxima resistência à fragilização em comparação a aços normalizados com níveis de resistência equivalentes.

O fenómeno de fragilização por hidrogénio pode causar perda de ductilidade, de capacidade de carga, fissuramento (normalmente fissuras submicroscópicas) ou fissuras quebradiças [22].

O grau de perda de ductilidade é uma função do teor de hidrogénio do metal. A perda de ductilidade é temporária e pode ser restaurada pela difusão do hidrogénio para fora do metal, por aquecimento do mesmo, como se descreve em seguida [23].

## II.6. Desidrogenação

A desidrogenação é um pós-tratamento efetuado com a finalidade de evitar o fenómeno da fragilização por hidrogénio. Este tratamento faz com que ocorra um alívio de tensões provocadas pelo hidrogénio retido das peças e consiste no aquecimento das peças favorecendo a remoção de hidrogénio.

Quando bem controlado, este processo é a garantia de que o material não está fragilizado por hidrogénio. Com o aumento da espessura de revestimento a dificuldade em remover o hidrogénio também aumenta. Segundo a norma ISO 4042:1999 “*Fasteners – Electroplated coatings*”, um processo de desidrogenação intermédio (a meio da deposição

do revestimento) quando o revestimento tem entre 2  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  de espessura pode reduzir o risco de fragilização por hidrogênio.

Segundo a mesma norma, a temperatura deste tratamento pode variar entre 200°C e 230°C e o tempo de permanência no forno entre 2 horas e 24 horas, dependendo do tamanho das peças, geometria, propriedades mecânicas, processos de lavagem e processos de eletrodeposição usados.

## II.7. Processamento

O processo de aplicação de revestimentos anticorrosivos ZnNi passa por várias etapas, desde desgorduramento à aplicação de selantes e modificadores superficiais para melhoria de resistência ao torque (*Torque'N'Tension*). A linha de zincagem da Retsacoat está ilustrada na Figura 5, tendo no total 46 tinas de trabalho. Nesta linha fazem-se tratamentos eletrolíticos de zinco alcalino e de zinco níquel. No processo, as peças são colocadas dentro de tambores, começando a partir daí todo o processo de eletrodeposição.



Figura 5. Linha de tratamentos com zinco alcalino e zinco-níquel, à esquerda. Tambor imerso na solução do banho, à direita.

O fluxograma do processo de revestimento de ZnNi está representado na Figura 6.

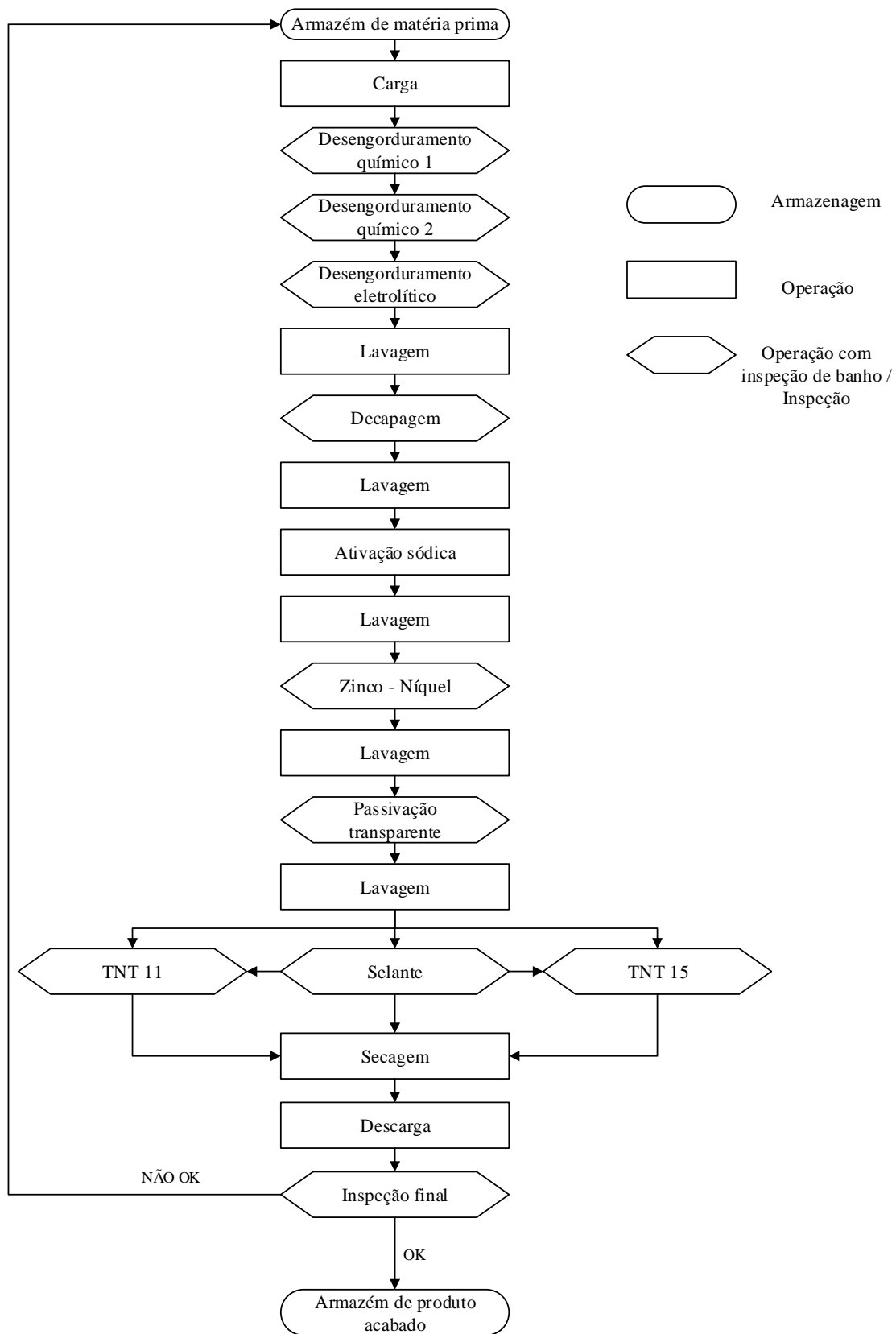


Figura 6. Fluxograma do processo aplicado.



O processo inicia-se com a carga do material nos tambores da linha seguindo-se das seguintes etapas:

#### **II.7.1. Desengorduramento químico**

No processo de eletrodeposição a limpeza das peças é de extrema importância pois afetará a aderência e a qualidade do revestimento.

Esta etapa consiste na eliminação de óleos e óxidos presentes na superfície do metal. É usada uma combinação de um agente desoxidante e um desengraxante alcalino. É um produto económico, devido ao seu baixo consumo, não leva a formação de fumos ou vapores corrosivos, não ataca o metal base e não contém fosfatos.

#### **II.7.2. Desengorduramento eletrolítico**

É como uma segunda fase de limpeza, que complementa o primeiro desengorduramento. Quando existe uma quantidade significativa de grafite nas peças, esta apenas é removida nesta segunda fase. Esta etapa decorre a temperatura entre 40 e 60°C. O processo consiste num desengorduramento alcalino, que faz o uso de corrente elétrica para melhorar e acelerar o processo de limpeza.

#### **II.7.3. Decapagem**

Consiste na remoção de óxidos e carepas que não foram removidos nas etapas precedentes. É feito em solução extremamente ácida, com pH de aproximadamente 1. A decapagem ácida tem também como finalidade proporcionar alguma rugosidade à superfície das peças, de forma a melhorar a aderência dos revestimentos. É preciso ter cuidado especial na reação do ferro com o ácido clorídrico (um dos reagentes) pois ocorre a geração de hidrogénio que, se por um lado auxilia na remoção mecânica dos óxidos, por outro dissolve-se no ferro base e fragiliza a peça. Assim, usam-se inibidores que reduzem o ataque do ácido ao ferro base e promovem a redução da tensão superficial entre o ácido e a peça a decapar. Em relação ao tempo, este pode durar desde alguns segundos até 15 minutos [24].

#### **II.7.4. Ativação sódica (neutralização)**

É o passo seguinte do processo e, como o nome indica, realizada com soda cáustica. O principal objetivo desta etapa do processo é ajustar o pH da superfície ao pH

do banho. Assim, a superfície do material é preparada para uma mudança brusca de pH 1 para pH 14.

### **II.7.5. Lavagens**

Após cada etapa é importante haver limpeza das peças pois, no fim de cada uma delas permanecerá um pouco de líquido, também conhecido como arraste. Assim, a remoção deste líquido evitará a contaminação das etapas seguintes. Em processos com tambores rotativos, como é o caso, o arraste é o principal consumidor de banho, sendo fundamental a sua minimização. Assim, deve ser aplicado um tempo de espera adequado após a retirada dos tambores, antes de se prosseguir para a próxima etapa.

### **II.7.6. Deposição de ZnNi**

A eletrodeposição é a etapa principal do processo. O zinco é adicionado na tina em forma de bolas ou meias bolas, que são colocadas em suspensão no banho, em cestas de aço (ver Figura 7).



Figura 7. Meias bolas de zinco, à esquerda. Cesta com bolas de zinco, já um pouco dissolvida, à direita.

O níquel é adicionado ao banho em solução (sulfato de níquel) juntamente com um agente complexante.

A condução de corrente é feita através de elétrodos de cobre (ver Figura 8 e Figura 9) e deve ser contínua.

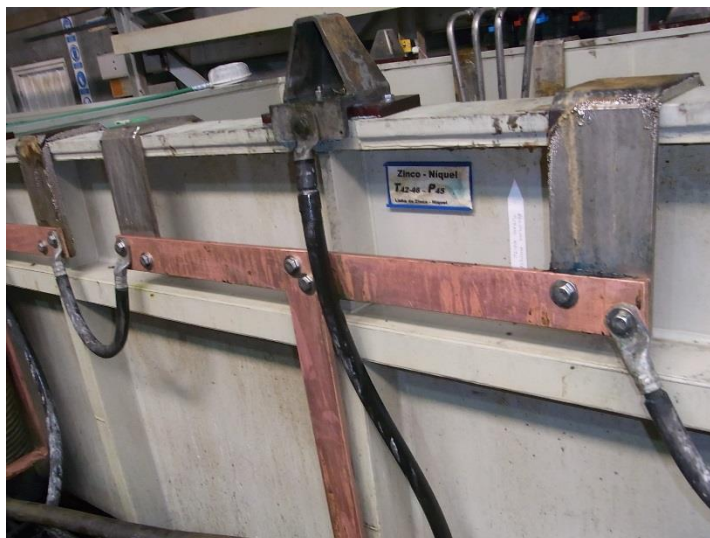


Figura 8. Eléttodos de cobre, aplicados nas tinas de desengorduramento eletrolítico e nas tinas de eletrodeposição.



Figura 9. Eléttodos de cobre no interior das tinas de eletrodeposição.

Dentro de cada tina é colocada uma cesta anódica (de ferro), que funciona como ânodo inerte (ver Figura 10), à volta da qual o tambor (Figura 11) roda.



Figura 10. Cesta anódica, colocada no interior das tinas.



Figura 11. Tambor aberto.

São usados retificadores (ver Figura 12) para transformar a corrente alternada em corrente contínua.





Figura 12. Retificadores.

### II.7.7. Passivação

Após a deposição do revestimento ZnNi é feita uma passivação transparente. É um tratamento de conversão química que visa atrasar o início da oxidação do metal depositado e assim, aumentar a proteção anticorrosiva. Esta etapa é muito importante para aumentar a resistência à corrosão branca (corrosão do zinco).

No caso das passivações existem três tipos: transparente (também denominada por passivação de baixa camada), negra e iridiscente (passivação de alta camada). A escolha pela aplicação de cada uma delas depende da aplicação do material.

### II.7.8. Selante e *Torque'N'Tension*

Após a passivação, o material pode ser sujeito à aplicação de selante e/ou agentes *Torque'N'Tension*, estes últimos aplicados principalmente para produtos da indústria automóvel. Quando aplicados em conjunto denominam-se por *top coats*. A selagem é feita através de soluções à base de silicatos de sódio, potássio ou lítio que podem ser aditivadas com nanopartículas de dióxido de silício para obter maior performance. Os selantes reagem quimicamente com a camada passivada, selando as microfissuras existentes, conferindo assim maior impermeabilidade à camada selada.

O *Torque'N'Tension* 11 (TNT 11) e o *Torque'N'Tension* 15 (TNT 15) são produtos aplicados cuja função é melhorar as propriedades das peças em relação ao torque e ao atrito das mesmas. O TNT 11 é projetado para atender às especificações que exigem coeficiente de atrito entre 0,09-0,13 [25]. O TNT 15 é projetado para atender às especificações que exigem coeficiente de atrito entre 0,12-0,18 [26]. Nos dois casos,

podem ser aplicados num único passo e em todos os revestimentos de zinco e ligas de zinco galvanizadas ou revestidas mecanicamente, incluindo zinco-níquel.

No gráfico seguinte (Figura 13) estão ilustrados os intervalos de coeficiente de atrito conseguidos por cada produto.

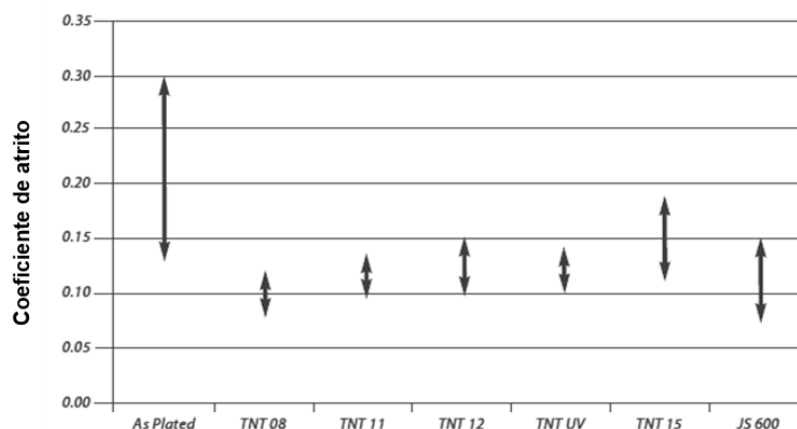


Figura 13. Coeficiente de atrito conseguido por cada produto [20].

De forma geral, estes produtos apresentam um desempenho excecional anticorrosão, e maior resistência ao calor, à água e à abrasão, tornando-se nas soluções certas para as aplicações mais exigentes.

Os *top coats* são assim uma camada que vai funcionar como uma barreira isolante, aumentando a resistência anticorrosiva total.

### II.7.9. Secagem

A secagem é feita em centrifugadoras (ver Figura 14) a temperaturas entre 100 e 150°C. O tempo de secagem e a velocidade de rotação dependem de cada produto.



Figura 14. Centrifugadoras da linha de secagem da Retsacoat.

## Capítulo III - Produção e caracterização de revestimento ZnNi

### III.1. Peças selecionadas

O início do trabalho prático deste estágio começou pela escolha das referências a serem estudadas, aquelas que atualmente são mais preocupantes para a empresa. Assim, a parte prática começou pela obtenção e análise de documentação relativa ao processamento das mesmas. Desta forma, obtiveram-se os certificados de matéria-prima (Anexo A), as fichas de tratamento térmico (Anexo B e Anexo C) e as gamas de trabalho aplicadas em cada uma delas, na linha de eletrodeposição. As peças escolhidas são denominadas por Perno-L (longo) (Figura 15), Perno-C (curto) (Figura 16) e parafuso M5×60 (Figura 17). Os pernos são aplicados na indústria automóvel, sendo o longo aplicado em automóveis Peugeot (PSA PEUGEOT - CITROËN B15 4102), e o curto em automóveis BMW (BMW Group Standard - GS 90010-1). O parafuso é aplicado em sistemas de fixação (normas Bosch N67F82612 e VDA235101).



Figura 15. Perno-L.



Figura 16. Perno-C, revestido com ZnNi (à esquerda) e com capa negra Zyntek (à direita).



Figura 17. Parafuso M5x60.

As composições dos aços que deram origem a estas peças são apresentadas nas tabelas seguidamente apresentadas.

Tabela 2. Composição química do aço do Perno-L. EN *Steel Number* 1.5530 [27]

Elemento	C	Mn	Si	P	S	B	Al	Cu	Cr	Sn	Mo	Ni	N	Ti
Valor (%)	0,210	0,915	0,080	0,007	0,003	0,0038	0,030	0,023	0,032	0,005	0,005	0,020	0,0077	0,040

Tabela 3. Composição química do Perno-C. EN *Steel Number* 1.5525 [27]

Elemento	C	Mn	Si	P	S	B	Cu	Cr
Valor (%)	0,205	0,925	0,089	0,01	0,002	0,003	0,014	0,066

Tabela 4. Composição química do aço do parafuso. EN *Steel Number* 1.5523 [27]

Elemento	C	Mn	Si	P	S	B	Al
Valor (%)	0,200	0,850	0,083	0,006	0,003	0,0034	0,0275

### III.2. Tipos de deposição

A eletrodeposição, como já referido, é um processo que envolve o controlo de vários parâmetros de banho. Em cada caso, ou seja, para cada referência, foram aplicados revestimentos com acabamentos diferentes, segundo as normas de cada cliente. A gama de trabalho aplicada na linha está descrita na Tabela 5. A gama de trabalho aplicada aos pernos, na linha de secagem, está descrita na Tabela 6 e a gama aplicada ao parafuso, na Tabela 7. De forma geral, no caso do perno-L, o acabamento termina com a passivação transparente e selante; no caso do perno-C, após passivação e selante, é aplicada uma capa negra, orgânica, denominada por Zyntek; por fim, e no caso do parafuso, após passivação e selante, é aplicado TNT 11 (ficha técnica apresentada no Anexo D).



Tabela 5. Gama de trabalho aplicada às amostras selecionadas.

GAMA DE TRABALHO APLICADA						
Nº Tina	Etapas	Cap. (L)	T (°C)	Concentração	tempo	pH
1	Carga/Descarga	-	-	-	-	-
17	D. Químico 2	2500	52-70	80 g/L	8-15'	-
18	D. Químico 2					
19	D. Eletrolítico	1200	40-60	100 g/L	4-5'	-
28	Lavagem	850		-	10-15"	-
29	Lavagem	850		-	10-15"	-
30	Neutralização	850	amb	10 g/L	15"	-
42	Zinco-Níquel	7000	amb	-	90'	-
43						
44						
45						
46						
40	Lavagem	850	-	-	10-15"	
41	Lavagem	850	-	-	10-15"	
31	Lavagem	850	-	-	10-15"	-
3	Lavagem	850	-	-	10-15"	-
4	Lavagem	850	-	-	10-15"	-
5	Lavagem	850	-	-	-	-
6	Pass. Transp. ZnNi	850	25-35	40-50 mL/L	60"	3.0-3.5
1	Carga/Descarga	-	-	-	-	-

Tabela 6. Gama de trabalho aplicada aos pernos, na linha de secagem.

Nº Tina	Etapas	Cap. (L)	T (°C)	rpm	tempo	pH
0	Carga/Descarga	-	-	-	-	-
2'	Centrifugadora c/ temperatura	-	120	247	120"esq + 120"dir (3 ciclos)	-
0	Carga/Descarga	-	-	-	-	-

Tabela 7. Gama de trabalho aplicada ao parafuso, na linha de secagem.

Nº Tina	Etapa	Cap. (L)	T (°C)	rpm	tempo	pH
0	Carga/Descarga	-	-	-	-	-
1'	Centrifugadora c/ temperatura	-	100	247	30"esq + 30"dir (1 ciclo)	-
4'	TNT 11	300	20-28	conc. 100%	30"esq + 30"dir	8.7 - 9.1
5'	Centrifugadora s/ temperatura	-	-	35	10" (1 ciclo)	-
2'	Centrifugadora c/ temperatura	-	120	176	30"esq + 30"dir (2ciclos)	-
3'	Centrifugadora c/ temperatura	-	120	247	30"esq + 30"dir (2ciclos)	-
0	Carga/Descarga	-	-	-	-	-

As condições das gamas de trabalho aplicadas individualmente estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Gamas de trabalho aplicadas na linha.

Amostras	Área (dm <sup>2</sup> )	Carga (kg)	Corrente (A/kg)	Densidade catódica (A/dm <sup>2</sup> )
Perno-L	0,21	100	4	0,71
Perno-C	0,07	100	6	0,89
Parafuso	0,14	90	8	0,77

A carga e a corrente dependem da área da peça a revestir. O volume total das tinas é de 48 m<sup>3</sup> (totalidade das 46 tinas).

### III.3. Desidrogenação

Foram estudadas as amostras de perno-L visto que na norma do cliente está estabelecido que este produto seja desidrogenado, no mínimo durante 4 horas a 200 °C, até 4 horas após sair da linha.

Com vista a estudar o efeito do hidrogénio nestas peças, e por forma a verificar o resultado da desidrogenação, trataram-se as mesmas no forno, sob diferentes condições. Assim, as amostras identificadas como PL não foram desidrogenadas, as amostras PL1 foram desidrogenadas imediatamente após saída da linha e as amostras PL2 foram desidrogenadas após 22 horas de saída da linha. No caso das amostras desidrogenadas, em ambos os casos, foi aplicado um ciclo de 200 °C durante 8 horas.

### III.4. Técnicas de caracterização

#### III.4.1. Medição de espessuras de revestimento

As espessuras de camada ZnNi foram avaliadas na Retsacoat num aparelho de medição Fischerscope X-Ray XDL (Figura 18), para verificar se os valores estão dentro do estipulado pelas normas.



Figura 18. Fischerscope X-Ray XDL.

Neste aparelho também se faz a análise de banho, nomeadamente a concentração de Zn e de Ni no banho. Essa análise é feita colocando a solução do banho num porta amostras (Figura 19) ou medindo a célula de Hull (Figura 20) nos pontos de medição.



Figura 19. Porta amostras para medição de concentração de Zn e de Ni no banho.

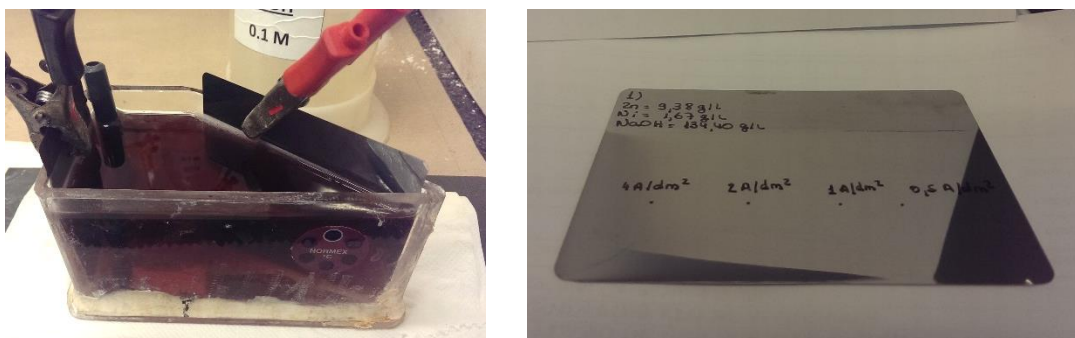


Figura 20. Célula de Hull, elaboração à esquerda e resultado final à direita.

Esta etapa é feita diariamente na Retsacoat, em todas as referências trabalhadas. O princípio de funcionamento deste aparelho está ilustrado na Figura 21.

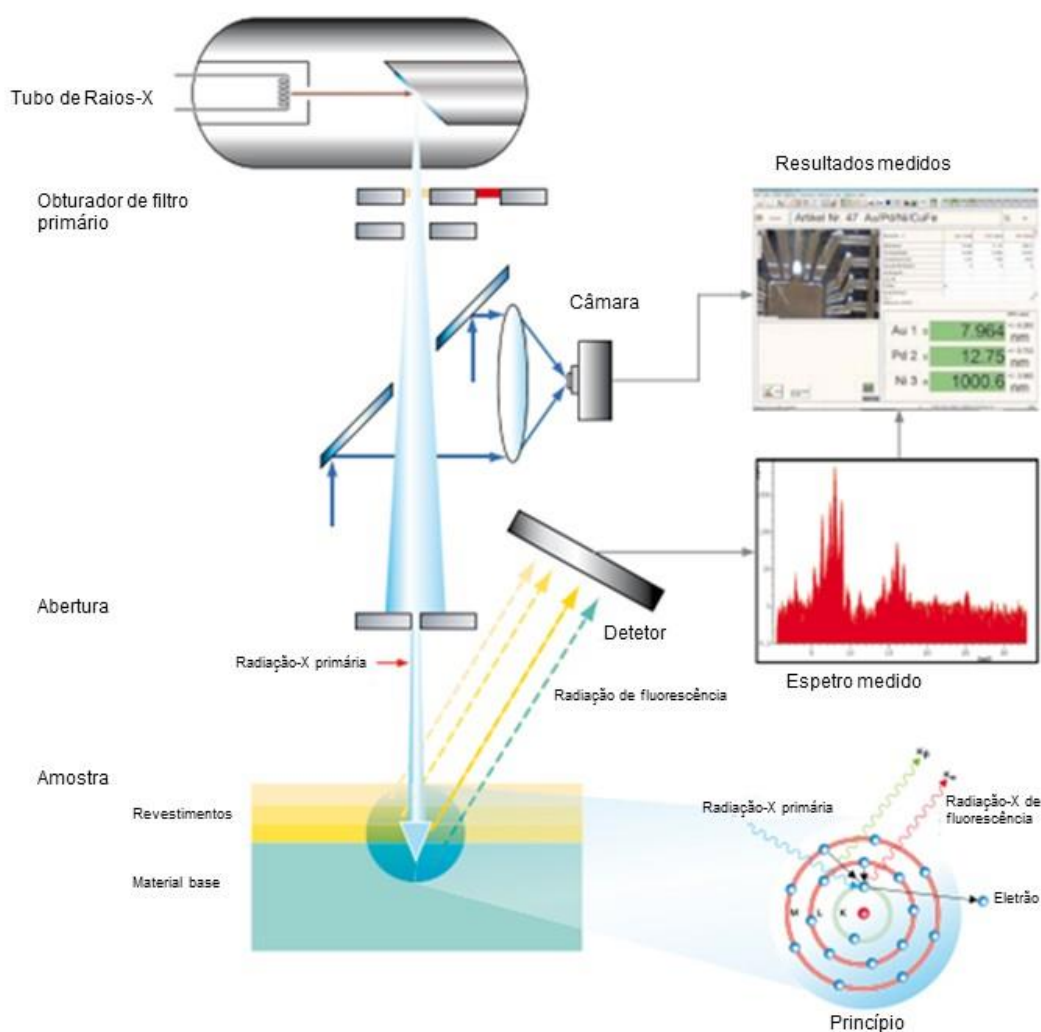


Figura 21. Esquema com o princípio de funcionamento do Fischerscope X-Ray XDL. Adaptado da referência [28].

A radiação-X primária necessária para uma análise de fluorescência de raios-X é gerada usando um tubo de raio-X (Figura 22), em que um cátodo aquecido emite elétrons, os quais são acelerados para a velocidade muito elevada através da aplicação de alta tensão [28].



Figura 22. Tubo de raios-X, parte integrante do Fischerscope X-Ray XDL [28].

A radiação-X é criada quando estes elétrons atacam o material do ânodo do tubo, normalmente tungstênio ou molibdênio. O detetor de raios-X mede a distribuição de energia da radiação por fluorescência de raios-X emitida pela amostra. A radiação emitida pela amostra é descrita no espectro do sinal, onde os picos identificam quais os elementos presentes na amostra [28].

São usados padrões de calibração (Figura 23), necessários a fim de rastrear os resultados das medições. De forma geral, o princípio de funcionamento baseia-se na relação entre massa por unidade de área de revestimento e intensidade da radiação secundária.



Figura 23. Padrões de calibração usados no Fischerscope X-Ray XDL [28].

### III.4.2. Resistência à corrosão na câmara de nevoeiro salino

Os ensaios na câmara de nevoeiro salino (ver Figura 24 e Figura 25) são usados na Retsacoat para análise de descontinuidades, poros e danos em revestimentos orgânicos e inorgânicos. São normalmente adequados para avaliar a resistência à corrosão de materiais metálicos.

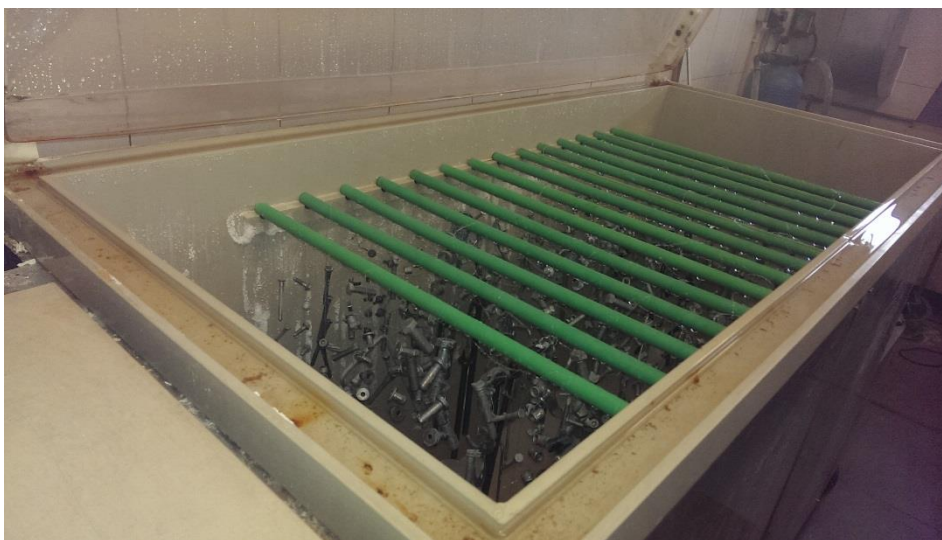


Figura 24. Câmara de nevoeiro salino da Retsacoat.



Figura 25. Peças suspensas dentro da câmara de nevoeiro salino na Retsacoat.

Na Retsacoat é feito o ensaio de câmara de nevoeiro salino neutro (ver Figura 25), onde uma solução de cloreto de sódio a 5%, com pH entre 6,5 e 7,2, é atomizada numa atmosfera controlada. A temperatura de trabalho é normalmente de  $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . É



importante que a câmara assegure condições de homogeneidade e de distribuição de nevoeiro [29].

Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros gerais da câmara de nevoeiro salino, controlados diariamente na Retsacoat, segundo a norma Renault D17 1058 de 2008.

Tabela 9. Parâmetros gerais da câmara de nevoeiro salino, controlados diariamente na Retsacoat [30].

Temperatura da câmara (°C)	Temperatura da caldeira (°C)	Pressão (bar)	Precipitado (mL)		pH precipitado		Concentração precipitado	Densidade da solução NaCl	Solução NaCl (g/L)	pH solução
			Coletor 1 (mL/h)	Coletor 2 (mL/h)	Coletor 1	Coletor 2				
35 ± 2	45 - 47	0,8 - 1,6	1,0 - 2,0		6,0 - 7,5		4,4 - 5,5	1,025 - 1,040	50 ± 5	6,0 - 7,5

O período de ensaio é normalmente especificado pelas normas dos clientes, sendo que os recomendados são, normalmente, 2h, 6h, 24h, 48h, 96h, 168h, 240h, 480h, 720h e 1000h [29].

A avaliação dos resultados pode ser efetuada segundo vários critérios, em função de requisitos particulares, como por exemplo:

- Aspeto após ensaio
- Aspeto após remoção de produtos de corrosão superficiais
- Número e distribuição de defeitos, como fissuras, picadas, etc
- Tempo que decorreu antes do aparecimento dos primeiros sinais de corrosão
- Variação de massa
- Alteração revelada por exame micrográfico
- Alteração nas propriedades mecânicas [29].

O perno-L e o parafuso foram sujeitos ao ensaio de câmara de nevoeiro salino durante 720 horas, como exigido pelos clientes. O parafuso foi previamente sujeito a choque térmico, visto que a norma do cliente assim exigia. Este passo, anterior ao ensaio de câmara de nevoeiro salino, envelhece o revestimento e fragiliza a camada de passivação, aumentando assim a exigência da qualidade do acabamento.

#### III.4.3. Medição de microdureza de revestimentos

As indentações para o cálculo da microdureza dos revestimentos foram feitas num microdurómetro *Shimadzu Tipo M*, com indentador de diamante do tipo Vickers, na Universidade de Aveiro.

Foi usada uma carga de 15 gf durante 15 segundos. Foram feitas 5 indentações em cada uma das amostras. As indentações criadas eram extremamente pequenas pelo que foi necessário tirar fotografias das mesmas num perfilómetro *Sensofar S-Neox*, através da técnica confocal com uma lente de 100X.

#### III.4.4. Medição de rugosidade de revestimentos

No perfilómetro ótico 3D *Sensofar S Neox*, existente na Universidade de Aveiro, foram retiradas imagens com uma lente de 10X e foi usada a técnica de interferometria de deslocamento vertical, nas zonas planas das amostras (cabeça do perno-C e do parafuso). Assim, usando uma certa área de cada imagem, calculou-se a rugosidade  $S_a$ , parâmetro este baseado na média do desvio padrão entre picos e vales de uma superfície. No corpo das amostras, visto ser curvo, bem como na cabeça do perno-L, mediu-se a rugosidade linear, ou seja, retirou-se a forma curva, aplicou-se um perfil plano e mediram-se os valores de rugosidade média ( $R_a$ ) ao longo de cada linha.

#### III.4.5. Difração de Raios-X

Com vista a conhecer as fases presentes nos revestimentos recorreu-se à técnica de difração de raios-X. Para tal, cortaram-se as peças em pequenos pedaços, sendo que os pedaços analisados foram as cabeças (ver Figura 26). O ensaio foi feito um difractómetro de raios-X da marca *Philips Xpert-Pro*, existente na Universidade de Aveiro.



Figura 26. Cabeças dos parafusos, cortadas para difração de raios-X.

#### III.4.6. Preparação metalográfica

A preparação metalográfica foi idêntica à preparação feita para medição de dureza das amostras, com a diferença de que as mesmas foram embutidas em resina epóxi juntamente com resina condutora, para que assim fosse possível a sua visualização no



microscópio eletrónico de varrimento *Hitachi SU-70* (SEM) da Universidade de Aveiro. No caso das amostras vistas em secção, as mesmas foram colocadas num suporte de amostras para SEM (Figura 27) e coladas com mesmo com fita-cola condutora.



Figura 27. Suporte de amostras para SEM.

#### **III.4.7. Medição de durezas do aço**

De seguida, com vista a medir a dureza das peças anteriormente descritas (PL, PL1 e PL2), cortaram-se as peças numa máquina de corte e montaram-se as mesmas em resina epóxi (ver Figura 28). O acabamento superficial foi feito com as lixas P120, P240, P600 e P1000, sequencialmente. Para um acabamento mais fino, utilizou-se a pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  e uma solução de sílica coloidal, para um polimento com maior qualidade.



Figura 28. Amostra embutida em resina.

Mediram-se as durezas das peças em secção num durómetro universal *Zwick Roell ZHU*, existente na Universidade de Aveiro. Foi usado um indentador com ponta de diamante em forma de pirâmide com um ângulo diedro de 136°. A dureza Vickers é dada pela seguinte expressão:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2F \sin(\frac{136}{2})}{d^2} \approx \frac{1,8544F}{d^2}$$

F – força aplicada em kgf

d – média das diagonais em mm

Foi aplicada uma força de 30 kgf.

As indentações foram vistas no microscópio *Nikon Microphot*. As imagens foram obtidas com a câmara fotográfica acoplada com auxílio do *software Infinity Capture*. Utilizou-se a objetiva de 10 X. De forma a poderem medir-se as diagonais das indentações, fotografou-se uma régua e, através do *software ImageJ* mediram-se as diagonais das indentações (Figura 29).

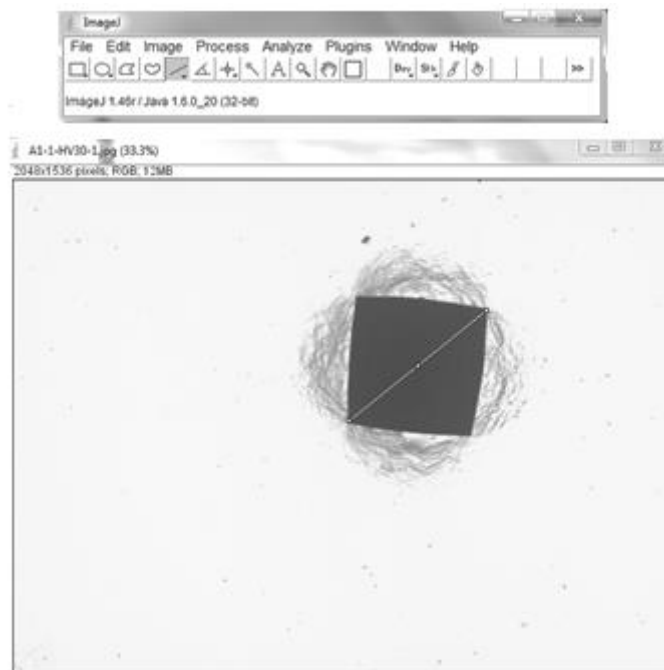


Figura 29. Medida de indentação no *software ImageJ*.

## Capítulo IV – Resultados e discussão

Apresentam-se e discutem-se em seguida os resultados obtidos na caracterização com as diversas técnicas descritas no capítulo anterior realizadas sobre os três tipos de peças, identificadas como mais problemáticas em termos de qualidade.

### IV.1. Espessura dos revestimentos

A espessura do revestimento é uma das especificações que todas as normas de clientes exigem. Este valor é determinante para a qualidade e durabilidade do revestimento. Para que as peças sejam consideradas conformes (de acordo com o especificado pelas normas) é importante ter um controlo constante e exato sobre as mesmas.

Nas amostras estudadas foi feita a medição de espessuras e os resultados, bem como os valores de referência que cada norma específica, estão apresentados nas tabelas que se seguem. Efetuaram-se 5 medições em cada tipo de peça.

Tabela 10. Valores de referência (especificados na norma PSA PEUGEOT - CITROËN B15 4102) e valores médios de espessura de revestimento ZnNi nas amostras do Perno-L.

Espessura de referência	Espessura medida
<b>Cabeça (<math>\geq 5 \mu\text{m}</math>)</b>	12,7 $\pm 1,0$
	9,9 $\pm 1,0$
	10,2 $\pm 0,8$
	12,5 $\pm 0,7$
	11,5 $\pm 0,7$
<b>Cana (<math>\geq 8 \mu\text{m}</math>)</b>	10,1 $\pm 1,6$
	9,3 $\pm 0,6$
	9,7 $\pm 0,9$
	11,9 $\pm 1,1$
	9,5 $\pm 0,4$

Tabela 11. Valor de referência (especificado na norma BMW Group Standard - GS 90010-1) e valor médios de espessura de revestimento ZnNi nas amostras do Perno-C.

Espessura de referência	Espessura medida
<b>Rebite (<math>\geq 5 \mu\text{m}</math>)</b>	18,3 $\pm 0,6$
	20,0 $\pm 1,0$
	18,7 $\pm 1,1$
	17,6 $\pm 0,7$

Tabela 12. Valores de referência (especificados na norma normas Bosch N67F82612) e valores médios de espessura de revestimento ZnNi nas amostras do parafuso.

<b>Espessura de referência</b>	<b>Espessura medida</b>
<b>Cabeça (≥8 µm)</b>	11,0 ± 1,1
	11,6 ± 1,0
	12,5 ± 0,8
	14,8 ± 0,2
	9,8 ± 0,6
	12,0 ± 0,5
<b>Parcial (≥8 µm)</b>	8,1 ± 0,0
	9,0 ± 0,6
	8,6 ± 0,2
	9,1 ± 0,5
	9,3 ± 0,6
	9,0 ± 0,3
<b>Rosca (≥8 µm)</b>	11,3 ± 0,9
	10,4 ± 1,0
	12,2 ± 1,2
	11,2 ± 1,1
	10,2 ± 0,3
	11,1 ± 1,5

Como é possível verificar, os valores medidos estão de acordo pelo especificado pelas normas de cada cliente. De forma geral, é também estabelecido pelas normas dos clientes que a percentagem de Ni se mantenha entre os 12 % e os 15 %, valor esse que é também medido no aparelho de medição *Fischerscope X-Ray XDL*. No entanto, o próprio processo de eletrodeposição aplicado na empresa garante que esse valor se mantém no intervalo determinado, através de um controlo diário dos valores de Ni presentes no banho.

## IV.2. Microdureza dos revestimentos

O valor médio da microdureza medida nos revestimentos de ZnNi (perno-L) foi de 407 HV. Este valor situa-se muito próximo do valor de dureza para uma liga ZnNi com 12% de Ni, que varia entre 260 a 400 HV [33]. No caso das outras amostras (perno-C e parafuso) as indentações revelaram-se imperfeitas pelo que não foi possível estimar a sua microdureza. Este problema decorre da maior curvatura nestas últimas amostras.

### IV.3. Rugosidade dos revestimentos

Os valores de rugosidade dos revestimentos estão apresentados na Tabela 13 e na Tabela 14. Nas medições de rugosidade  $S_a$  foram usadas áreas de medição de  $1,75 \times 1,32 \text{ mm}^2$ .

Tabela 13. Valores de rugosidade  $S_a$  dos revestimentos.

Valores de rugosidade $S_a$ de revestimento ( $\mu\text{m}$ )		
	Perno C	Parafuso
Cabeça	1,01	2,37

Tabela 14. Valores de Rugosidade  $R_a$  dos revestimentos.

Valores de rugosidade $R_a$ de revestimento ( $\mu\text{m}$ )			
Corpo	Perno C	Parafuso	Perno L
	0,72	2,83	0,44
Cabeça			0,76

Como seria de esperar o revestimento do parafuso apresenta valores de rugosidade superiores aos das outras amostras pois, o TNT é um produto que permite aumentar esse valor, por forma a conseguir maior coeficiente de atrito. Em termos de aspeto da superfície, é visível uma superfície muito rugosa, quer na cabeça quer no corpo (ver Figura 30, Figura 31 e Figura 32).



Figura 30. Aspeto da superfície do revestimento na cabeça do parafuso.

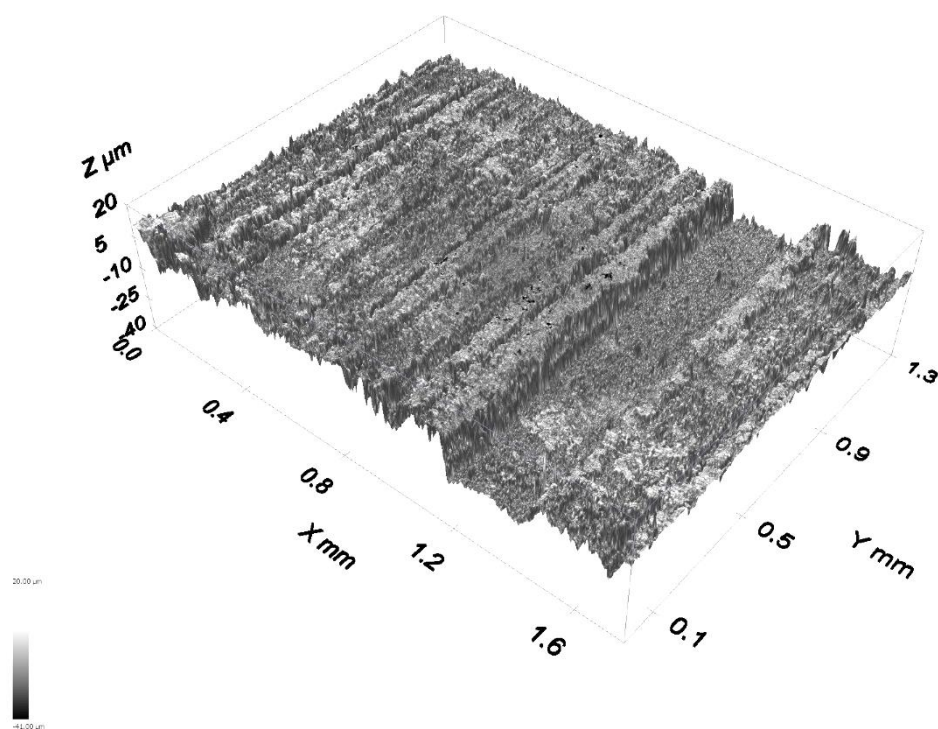


Figura 31. Imagem tridimensional da superfície da cabeça do parafuso.

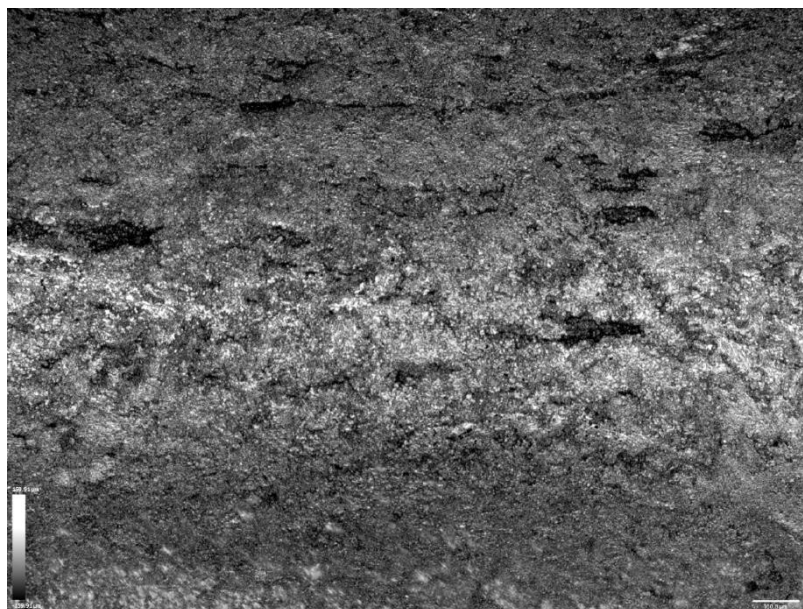


Figura 32. Aspeto da superfície do revestimento no corpo do parafuso.



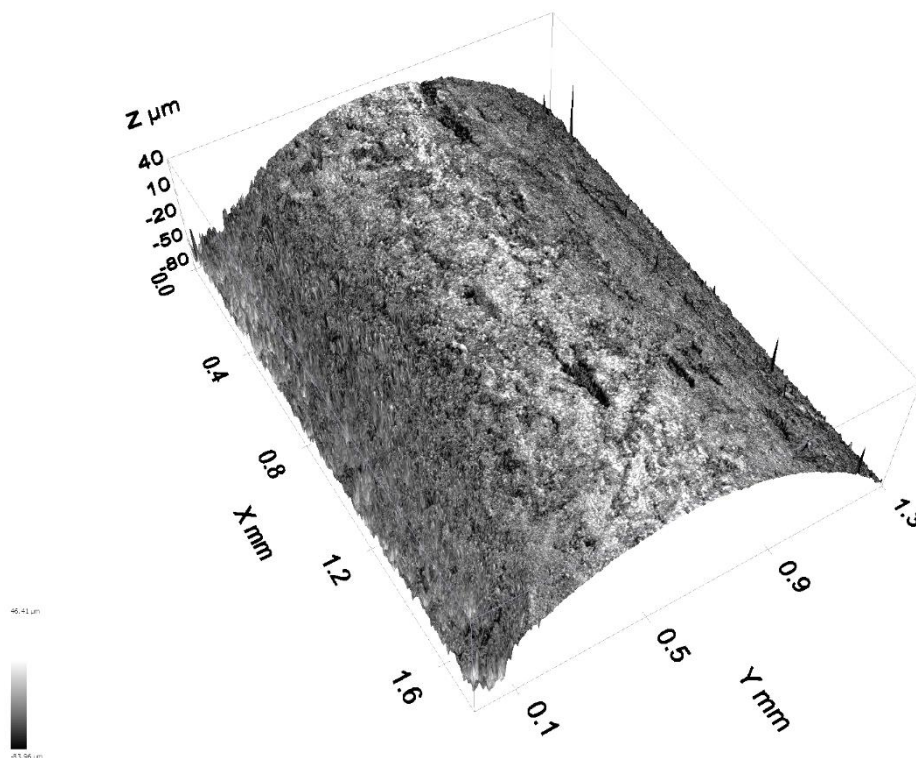


Figura 33. Imagem tridimensional da superfície do corpo do parafuso.

No caso do perno-C, o valor de rugosidade permanece intermédio, sendo que é aplicado um acabamento de *Zyntek*, apenas para conferir maior resistência à corrosão e cor preta. Esta amostra de perno-C apresenta uma superfície com múltiplas microfissuras e algumas fissuras de maior dimensão. São também visíveis poros no solvente, indicando assim que este não ficou bem dissolvido (ver Figura 34, Figura 35 e Figura 36). A não dissolução completa do solvente, como se verifica, pode acarretar problemas de aderência do revestimento ao material base levando à necessidade de se recomeçar o ciclo de aplicação de *Zyntek*.

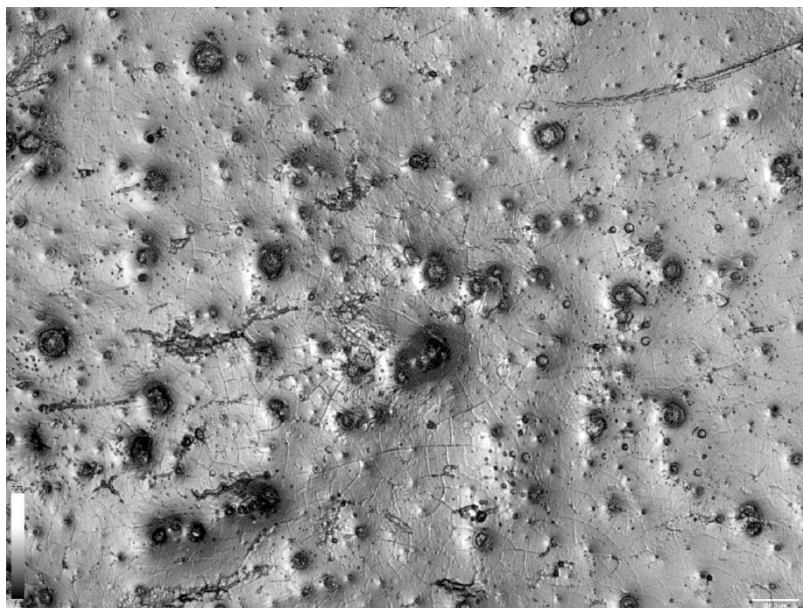


Figura 34. Aspeto da superfície do revestimento na cabeça do perno-C.

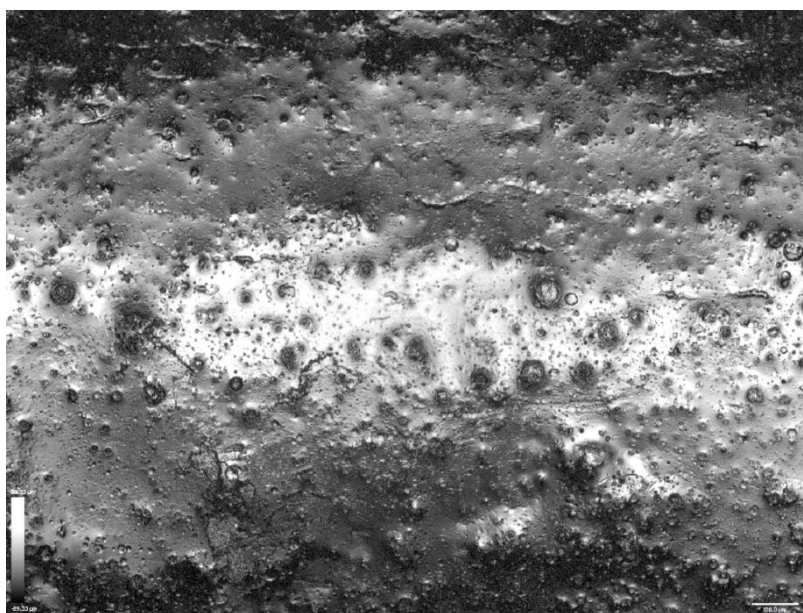


Figura 35. Aspeto da superfície do revestimento no corpo do perno-C.



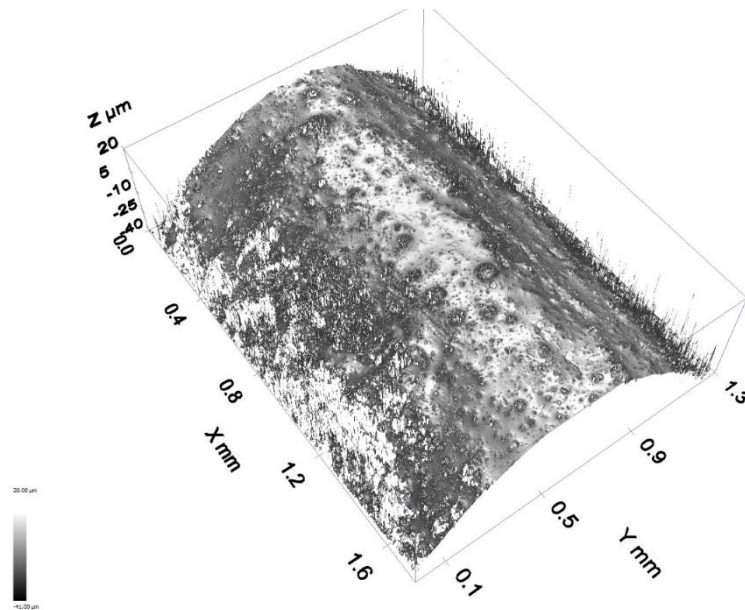


Figura 36. Imagem tridimensional da superfície do corpo do perno-C.

O revestimento do perno-L apresenta o menor valor de rugosidade. São notáveis muitas fissuras no revestimento. Esta superfície apresenta-se com defeitos e zonas onde aparentam ter havido danos no revestimento, possivelmente causados pelo contato das peças dentro dos tambores, ou no momento em que estes, após secagem, são virados para contentores.

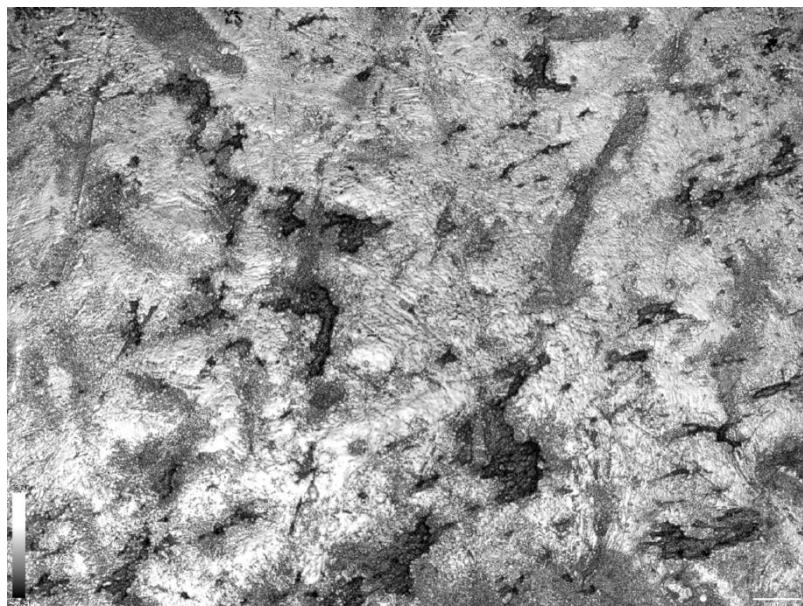


Figura 37. Aspeto da superfície do revestimento na cabeça do perno-L.

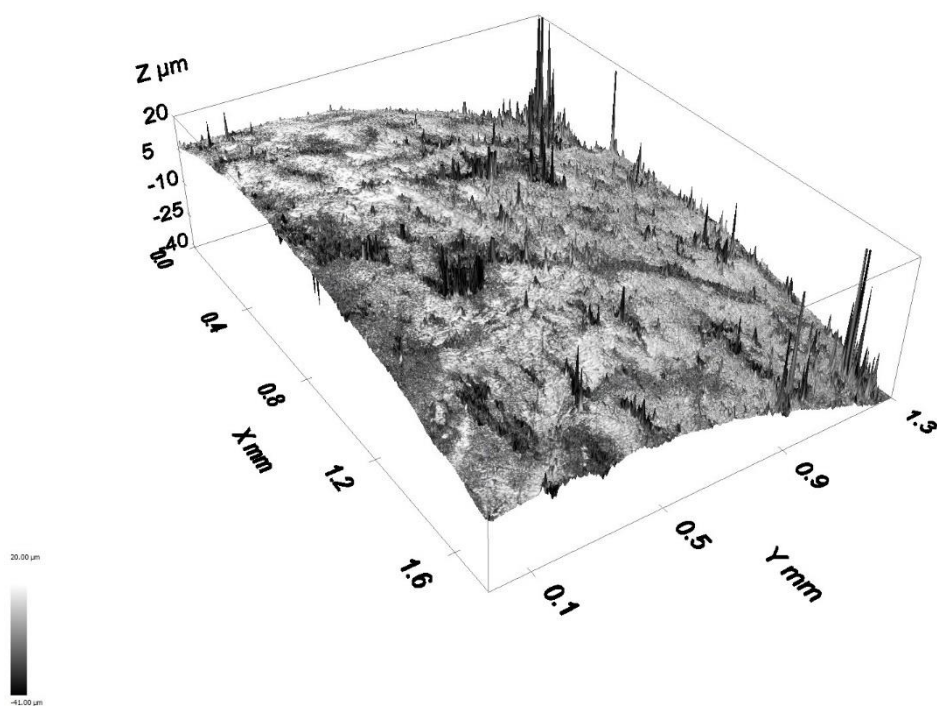


Figura 38. Imagem tridimensional da superfície da cabeça do perno-L.



Figura 39. Aspeto da superfície do revestimento no corpo do perno-L.

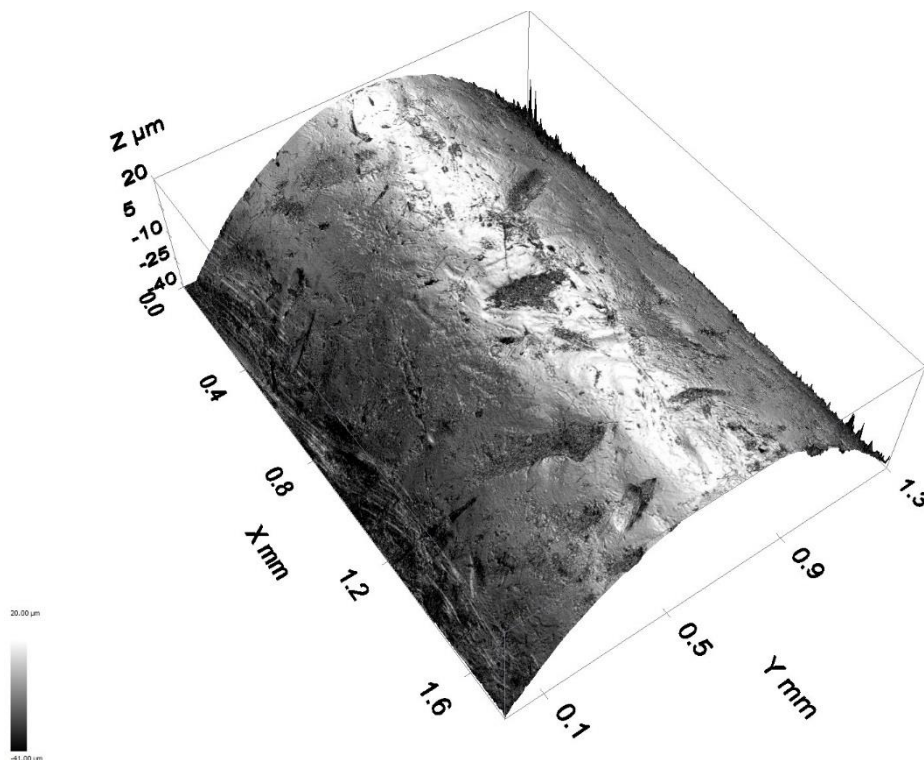


Figura 40. Imagem tridimensional da superfície do corpo do perno-L.

#### IV.5. Fases cristalinas presentes nos revestimentos

A identificação das fases presentes nos revestimentos foi feita através de difração de raios-X.

Em todas as amostras foi identificada a presença do composto  $\text{Zn}_{11}\text{Ni}_2$ . Esta fase, identificada como  $\gamma\text{-ZnNi}$ , é típica de revestimentos de ZnNi com 15% de Ni [32]. A presença desta fase nos revestimentos indica-nos que, possivelmente, na aplicação dos revestimentos nestas amostras, a percentagem de Ni no banho se encontrava acima dos esperados 12%.

Na amostra de perno-L foi ainda identificada a presença do composto  $\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_{1,1}$ .

Os difractogramas estão apresentados nas figuras seguintes.

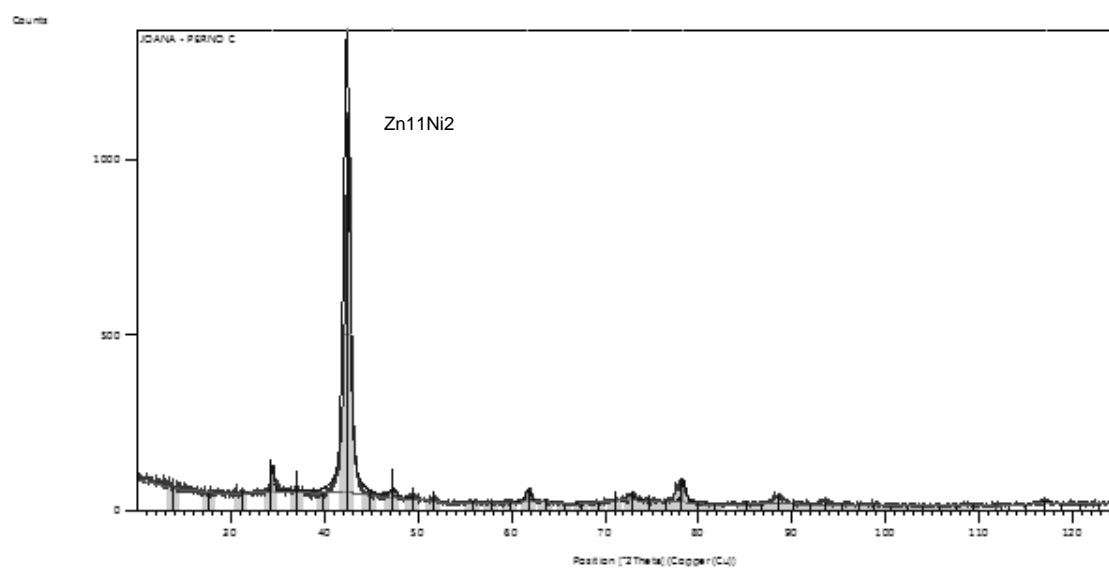


Figura 41.Difractograma da amostra de perno-C.

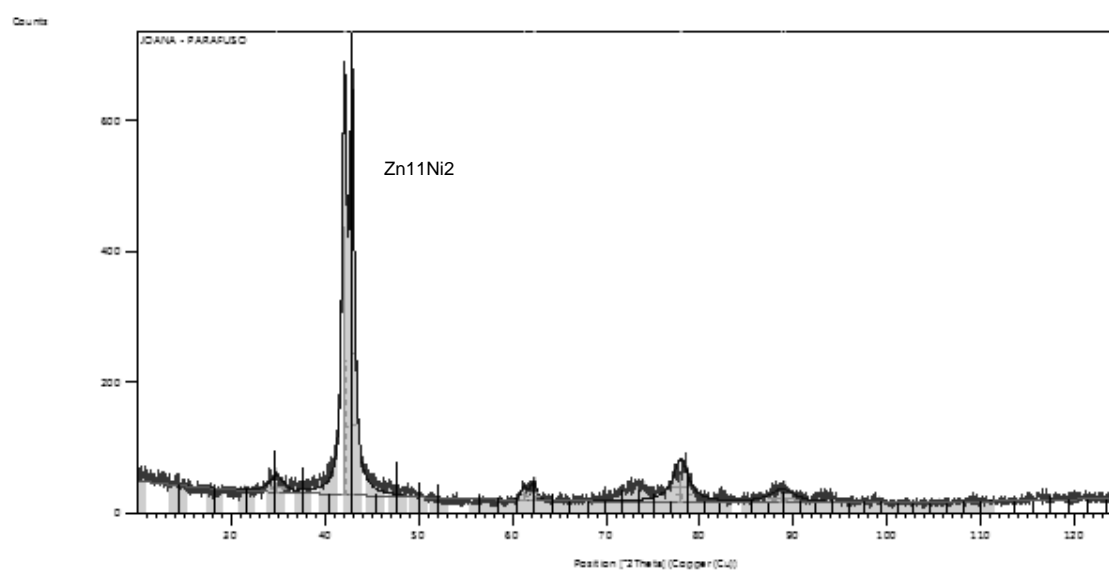


Figura 42.Difractograma da amostra de parafuso.

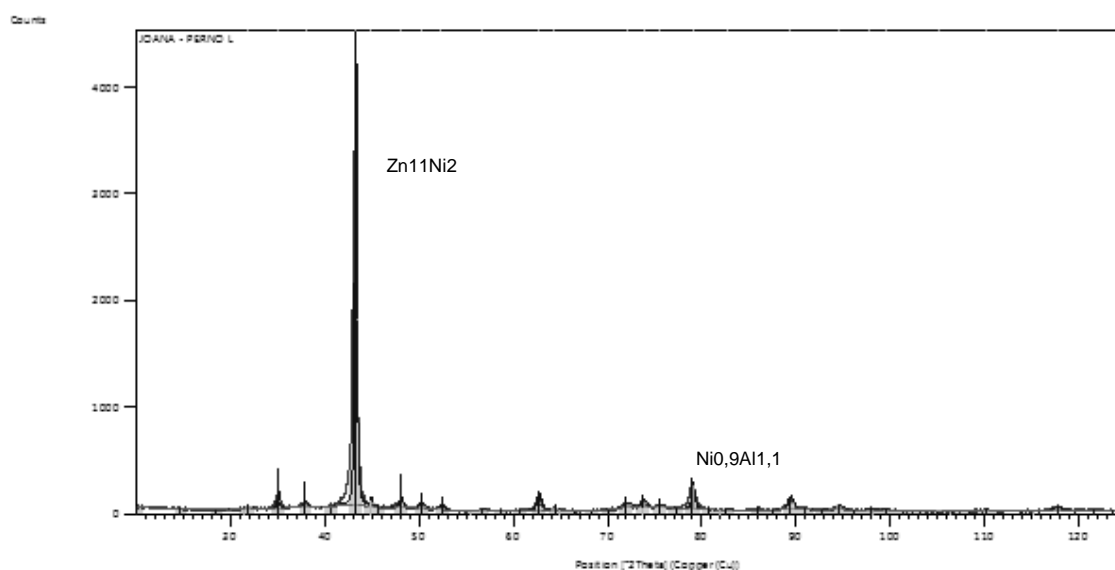


Figura 43. Difractograma da amostra de perno-L.

#### IV.6. Ensaio de câmara de nevoeiro salino

As amostras do perno-L e do parafuso foram sujeitas à câmara de nevoeiro salino, como estipulado nas normas. No ensaio de câmara de nevoeiro salino é importante ter em conta o aparecimento de corrosão branca (oxidação do zinco) e de corrosão vermelha (oxidação do ferro).

As normas, quer num caso quer no outro, estipulam que a duração do ensaio de câmara de nevoeiro salino deve ter duração de 720 horas, como já referido. Assim, até este intervalo de tempo, as amostras não devem apresentar corrosão vermelha.

No gráfico da Figura 44 estão representados os resultados do número de horas que cada amostra resistiu até ao aparecimento de corrosão branca (CB) e de corrosão vermelha (CV). Os relatórios finais são apresentados em anexo (Anexo E e Anexo F).

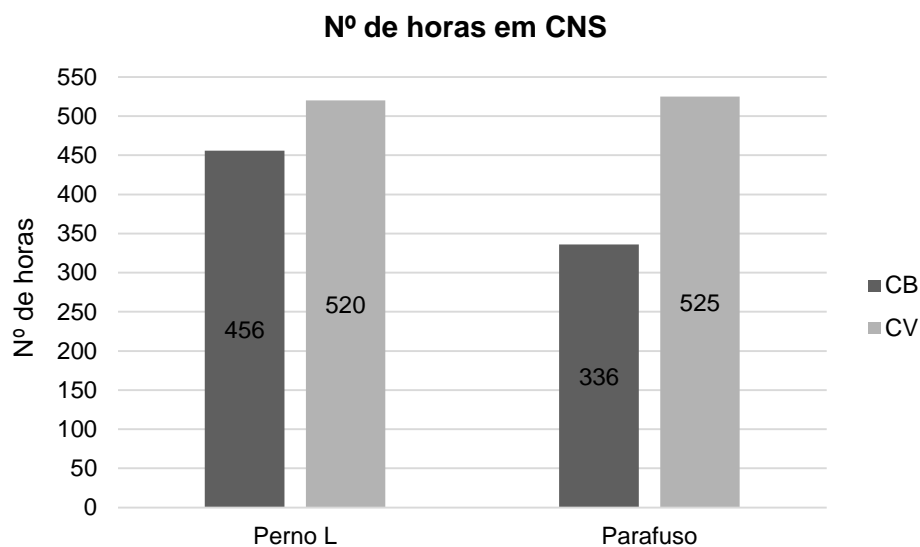


Figura 44. Resultados da resistência à câmara de nevoeiro salino.

Relativamente às amostras de perno-L, num total de 5 amostras, ao fim de 520 horas, duas já apresentavam corrosão vermelha e após 624 horas já quatro apresentavam. A Figura 45 mostra as amostras de perno-L após o ensaio de câmara de nevoeiro salino, onde é visível a corrosão vermelha e também a corrosão branca, que se verificou após 456 horas.



Figura 45. Amostras de perno-L após o ensaio de câmara de nevoeiro salino.

No que diz respeito às amostras do parafuso, ao fim 504 horas verificou-se corrosão vermelha numa rosca. Após 525 horas já duas roscas apresentavam corrosão vermelha e,



ao fim de 672 horas, já as 5 amostras apresentavam corrosão vermelha. A corrosão branca verificou-se após 336 horas. A Figura 46 mostra as amostras de parafuso após o ensaio.



Figura 46. Amostras de parafuso após o ensaio de câmara de nevoeiro salino.

Os dois ensaios não decorreram como era esperado visto que o aparecimento de corrosão vermelha se verificou antes das 720 horas.

Assim, há necessidade de fazer um novo ensaio para se verificar se outras amostras do mesmo lote se comportam da mesma forma ou não e, se necessário, refazer o processo de revestimento.

#### **IV.7. Análise de amostras com *melting***

As amostras de perno-L nas quais se identificaram defeitos por inspeção visual, denominadas por PL, foram estudadas e observadas no SEM. São apresentadas na Figura 47. Prepararam-se secções transversais destas amostras, nas quais nas quais se verificou por EDS (*Energy Dispersive Ray-X Spectroscopy*) a composição química do aço (Figura 48). O espectro de EDS do aço mostra, além da presença de Fe, que é o elemento maioritário, a presença de Mn, Cr e Si, elementos químicos presentes na composição química do mesmo.



Figura 47. Amostras de Perno-L com zonas fundidas identificadas.

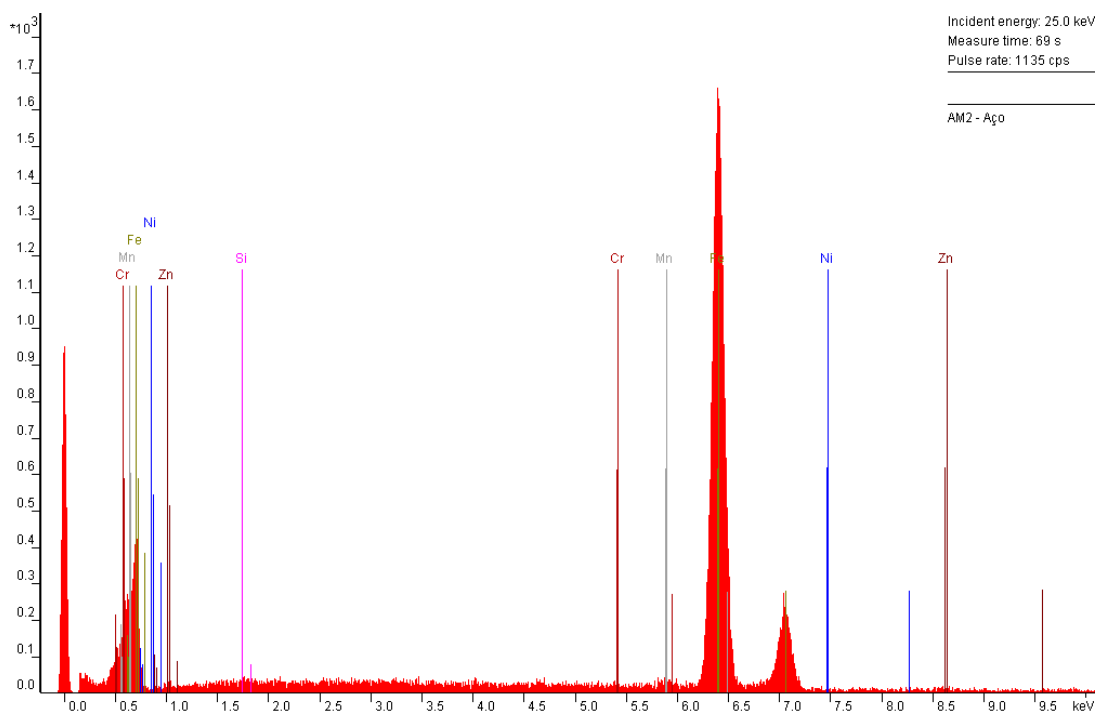


Figura 48. Espectro de EDS do aço.



O espectro de EDS do revestimento (Figura 49) na região fundida mostra a presença de Zn e de Ni maioritariamente. No entanto, nota-se a presença de picos identificativos de Mn, Cr e Si, elementos presentes no aço.

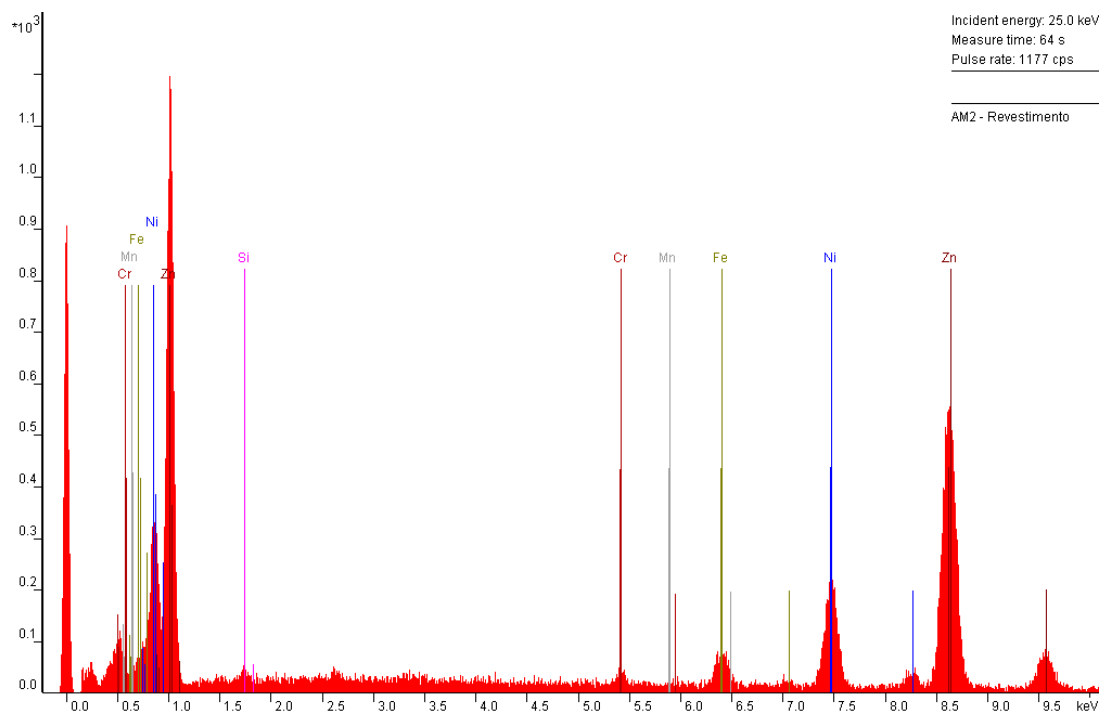


Figura 49. Espectro de EDS do revestimento fundido.

A vista em secção da zona fundida está apresentada na Figura 50, onde se nota a descontinuidade do revestimento.

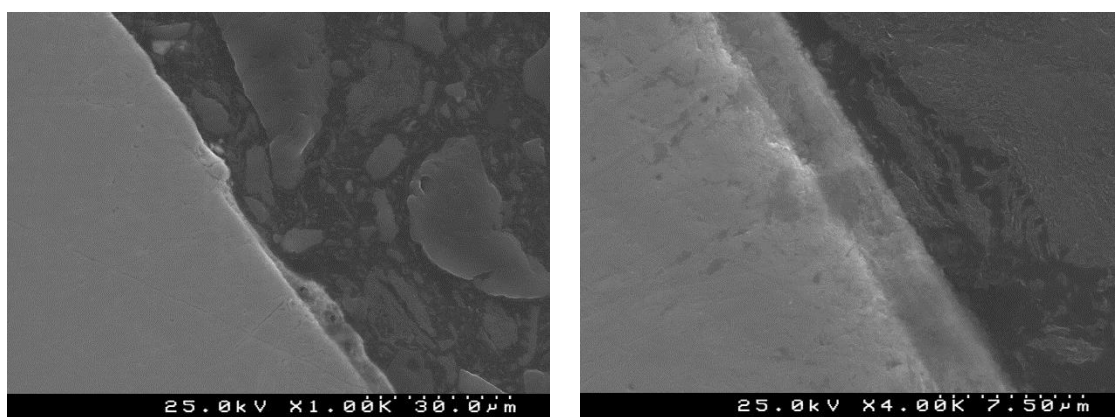


Figura 50. Vista em secção do revestimento, com diferentes ampliações.

As imagens SEM de topo obtidas destas amostras são apresentadas abaixo.

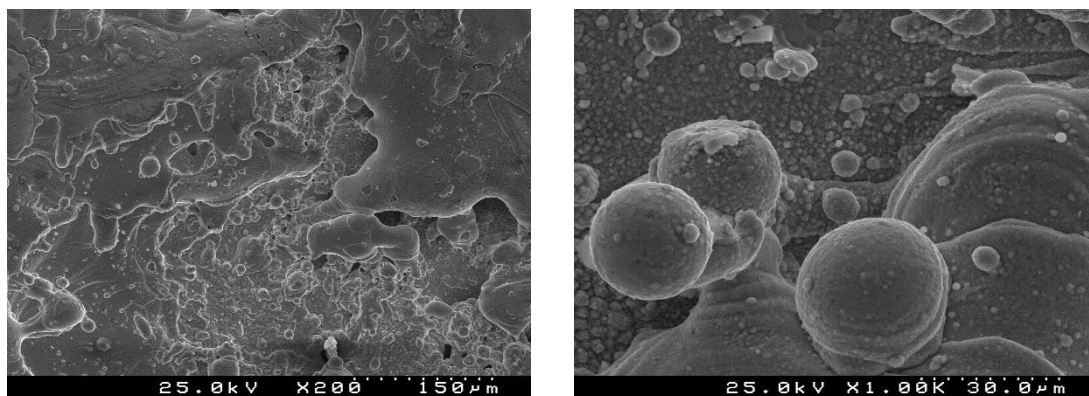


Figura 51. Imagens SEM do revestimento na zona fundida, com duas ampliações.

Na imagem de menor ampliação é notável a fusão do revestimento. Com maior ampliação nota-se com mais detalhe uma morfologia globular típica de uma região fundida.

As amostras apresentam várias fissuras no revestimento, visíveis na Figura 52.

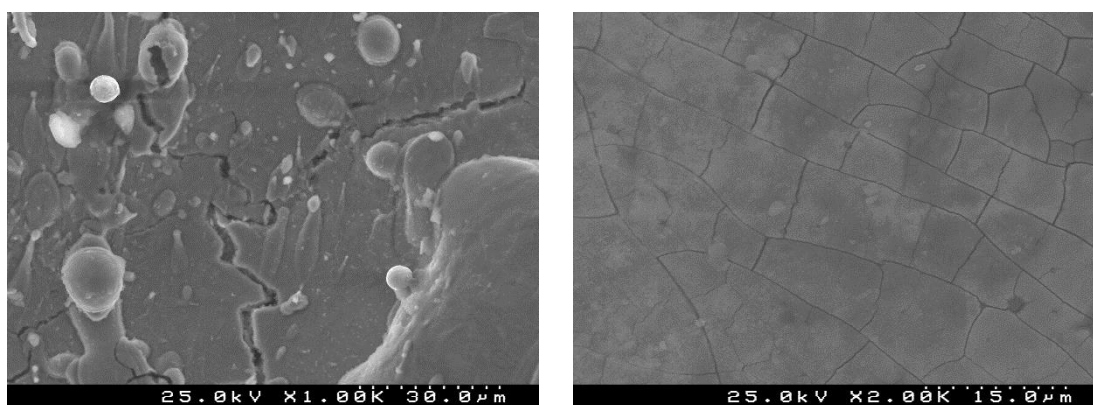


Figura 52. Imagens SEM das fissuras do revestimento, com diferentes ampliações. A micrografia da direita foi obtida no lado oposto à zona fundida.

A camada de revestimento tem aproximadamente 3,75  $\mu\text{m}$  de espessura, estando muito abaixo da espessura prevista. Este valor não está de acordo com o valor medido na empresa, sendo necessária mais investigação para se concluir se se trata de um defeito produtivo ou se esta observação advém da preparação da amostra para observação SEM.

Este problema persiste na empresa já há algum tempo, pelo que já foram feitos diversos testes com vista à sua resolução, tais alteração de carga, amperagem, tempo de imersão, velocidade de rotação dos tambores e sentido de rotação dos tambores. Foram ainda revistos todos os componentes dos tambores e as posições.

Já foram feitos testes em outras empresas, em dois tipos de tambores e com os mesmos produtos químicos usados no banho. Existiram cargas onde não apareceram

peças com defeitos, no entanto, em cargas de 5000 kg são encontradas, em média, 80 peças com defeito.

Concluiu-se que o efeito de *melting* ocorre e, de seguida, estabiliza, pois o zinco-níquel deposita-se de forma homogênea (mas com aspeto fundido, como visto na Figura 51) na cavidade entretanto formada.

Assim, coloca-se neste momento a hipótese de existir uma descarga elétrica que danifica a superfície do revestimento.

#### IV.8. Dureza do aço

Como já referido, o processo de desidrogenação faz com que ocorra um alívio de tensões provocadas pelo hidrogénio retido nas peças. Este tratamento leva a que a dureza do material, neste caso aço, varie.

A dureza contribui significativamente para o fenómeno da fragilização por hidrogénio. Os materiais mais duros são mais suscetíveis a falhas do que os mais macios pois, à medida que a sua dureza aumenta a ductilidade diminui, como já referido anteriormente. [18]

Os valores de dureza do aço destas amostras estão apresentados na Tabela 15. Efetuaram-se 5 medições por amostra.

Tabela 15. Valores de dureza do aço das amostras PL.

	Dureza HV	Desvio padrão
PL1	545	13
PL2	467	32
PL3	536	17

Como já referido, a amostra PL1 não sofreu processo de desidrogenação, pelo que o valor de dureza calculado para o aço foi de 545 HV. As amostras PL2 foram desidrogenadas imediatamente após saída da linha. Após processo de desidrogenação a dureza do aço diminuiu para 467 HV, indicando que houve libertação de H, ocorrendo um alívio de tensões traduzido na diminuição do valor de dureza. Nas amostras PL3, desidrogenadas após 22 horas, o valor de dureza do aço foi de 536 HV, não sendo este um valor muito significativo em relação ao aço não desidrogenado. Neste caso, o próprio revestimento metálico eletrodepositado poderá ter funcionado como uma barreira à difusão do H, ficando este em grande parte, retido no aço [31].

Lin et al. [25] and Saski et al., citados por Sriraman et al. observaram que a distribuição das tensões residuais de revestimentos ZnNi eram compressivas no substrato e transformadas em tensões residuais de tração na superfície, acompanhadas por fissuramento dos revestimentos [32].

#### IV.9. Custos totais de cada amostra

Foram calculados os custos associados à produção de cada amostra escolhida para este trabalho, visto que seria de interesse para a empresa ter uma noção destes valores. Estes valores foram calculados com base no número de unidades por carga, no peso por unidade e na área por unidade. Na Tabela 16, Tabela 17 e na Tabela 18 estão os valores calculados.

Tabela 16. Dados relativos ao Perno-L.

PERNO-L				
Peso (unidade) (kg)	Área (unidade) (dm <sup>2</sup> )	Carga (kg)	Unidades	Corrente aplicada (Amp/kg)
0,0318	0,21	100	3145	4

Tabela 17. Dados relativos ao Perno-C.

PERNO-C				
Peso (unidade) (kg)	Área (unidade) (dm <sup>2</sup> )	Carga (kg)	Unidades	Corrente aplicada (Amp/kg)
0,00856	0,0676	100	11682	6

Tabela 18. Dados relativos ao parafuso.

PARAFUSO				
Peso (unidade) (kg)	Área (unidade) (dm <sup>2</sup> )	Carga (kg)	Unidades	Corrente aplicada (Amp/kg)
0,00891	0,1386	90	10101	8

Com os parâmetros já conhecidos e aplicados juntamente com os calculados anteriormente, chegou-se a valores de densidade de corrente catódica, rendimento de

corrente, velocidade de deposição e massa teórica e real da liga ZnNi que fica depositada. Assim, nas tabelas abaixo estão indicados esses valores.

Tabela 19. Dados relativos ao Perno-L.

PERNO - L		
Densidade de Corrente Catódica	0,71	Amp/dm <sup>2</sup>
Rendimento de Corrente	59,2	%
Velocidade de Deposição	0,11	µm/min
Massa teórica de Liga Zn/Ni depositada	388	g
Massa real de Liga Zn/Ni depositada	504	g
CUSTO TOTAL	0,938	€/m <sup>2</sup>
CUSTO POR UNIDADE	0,000197	€/unidade

Tabela 20. Dados relativos ao Perno-C.

PERNO - C		
Densidade de Corrente Catódica	0,89	Amp/dm <sup>2</sup>
Rendimento de Corrente	47,2	%
Velocidade de Deposição	0,11	µm/min
Massa teórica de Liga Zn/Ni depositada	464	g
Massa real de Liga Zn/Ni depositada	603	€/m <sup>2</sup>
CUSTO TOTAL	1,046	€/m <sup>2</sup>
CUSTO POR UNIDADE	0,000471	€/unidade

NOTA: CUSTO TOTAL TEM INCLUIDO O CUSTO DO ZYNTEK.

Tabela 21. Dados relativos ao parafuso.

PARAFUSO		
Densidade de Corrente Catódica	0,77	Amp/dm <sup>2</sup>
Rendimento de Corrente	42,2	%
Velocidade de Deposição	0,09	µm/min
Massa teórica de Liga Zn/Ni depositada	822	g
Massa real de Liga Zn/Ni depositada	1069	g
CUSTO TOTAL	1,281	€/m <sup>2</sup>
CUSTO POR UNIDADE	0,000201	€/unidade

NOTA: CUSTO TOTAL TEM INCLUIDO O CUSTO DO TNT 11.

Por fim, e tendo em conta o preço de cada quilograma de produto usado na linha (e aplicado em cada uma das amostras) e o arraste existente em cada caso, calcularam-se os custos dos aditivos, do zinco e do arraste, que juntos, deram o custo total de cada uma das amostras por m<sup>2</sup> de material revestido. Após esses valores, calculou-se o valor unitário de cada peça, incluindo o valor dos produtos de acabamento, quando existente. Assim, o custo unitário de cada uma das amostras está descrito no gráfico abaixo.

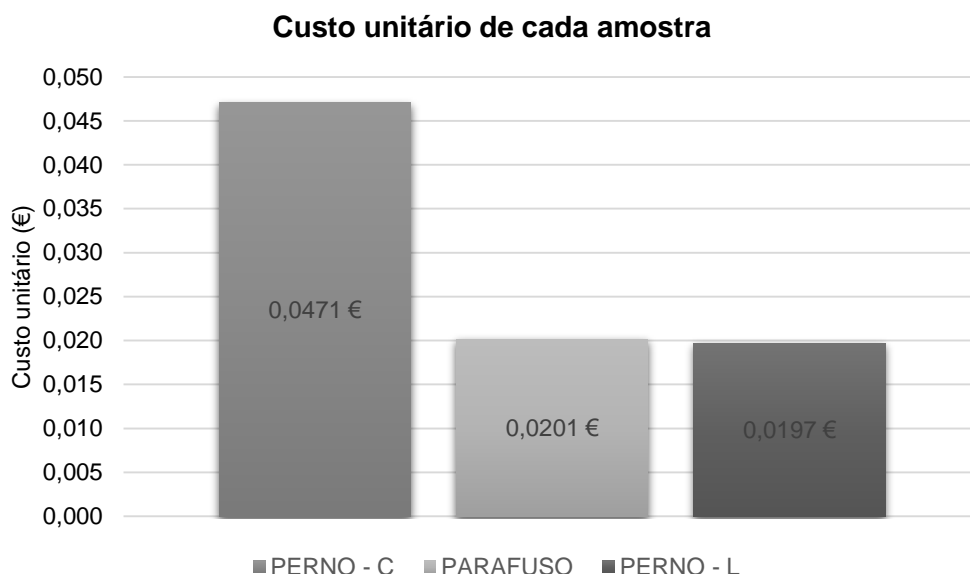


Figura 53. Custo unitário de cada amostra (cêntimos/unidade).

É possível verificar que o perno-C é a amostra que fica mais dispendiosa à empresa. Neste caso, o *Zyntek* é um produto bastante caro, quanto comparado com o TNT.

No entanto, é importante ter em conta que o custo total de cada amostra depende em muito dos produtos usados em cada uma delas, do facto de existir ou não acabamento final e, principalmente, do arraste associado a cada produto.

O arraste é dos fatores que envolve mais gastos pois, sendo a perda de solução (de cada tina) arrastada quando um tambor é retirado da tina, acarreta gastos excessivos. O valor geral de perdas por arraste, em tambor, encontra-se entre 100 e 400 ml/m<sup>2</sup> [34]. Além disso, o arraste é o principal contribuidor para que haja contaminação entre tintas.

Existem várias medidas para reduzir estas perdas, sendo que entre elas as mais comuns são o aumento do tempo de escorrimento do tambor após sair de cada tina e o uso de agentes tensioativos. Na Retsacoat além destas medidas, usa-se ainda uma bacia de retenção para que a contaminação não seja tão acentuada (visto que a sua completa eliminação não é garantida) e aplica-se uma etapa de lavagem entre cada mudança de tina que contenha produtos diferentes da anterior.

## Capítulo V - Trabalho extracurricular desenvolvido na empresa

Este estágio permitiu-me essencialmente conhecer o meio industrial e presenciar o dia-a-dia nesta empresa. À parte o tema de tese e as tarefas desenvolvidas para o mesmo fui desenvolvendo outras atividades, bem como:

- Atualização de documentos,
- Arquivo de documentação,
- Criação de ficheiros de controlo de produção e de escolha de material,
- Realização de testes de medição de espessura e de quantidade de Zn e de Ni no banho,
- Realização de medidas em células de Hull para controlo de banho,
- Acompanhamento de preparação de titulações para controlo de banho,
- Catalogação de produtos da linha bem como calculo das suas áreas e seus custos,
- Acompanhamento da linha de produção.

Além da Retsacoat, mantive contacto com as empresas do grupo Pecol sediadas no mesmo espaço, a Pecol Automotive e a Pecol Sistemas de Fixação,

A Pecol Automotive é a produtora de parafusos e tive a oportunidade de acompanhar de perto a produção de parafusos através das várias técnicas (esmagamento, trefilagem, roscagem, estampagem) até à sua expedição para o cliente, já na Pecol Sistemas de Fixação. Pude nestas duas unidades ter contacto com os vários departamentos, como o de engenharia e o de qualidade.

Mantive um contacto mais aprofundado com o laboratório de qualidade da Pecol Automotive, onde são feitos diariamente polimentos, ensaios de dureza, microdureza, análise metalográfica, tração e torque.

O grupo Pecol é constituído por inúmeras empresas, quer em Portugal, quer no estrangeiro, apresentando de ano para ano um crescimento comercial cada vez maior, tendo sido para mim uma mais valia a realização deste estágio.





## Capítulo VI – Conclusões

O processo de eletrodeposição de ZnNi, com teores em níquel entre 12 – 16% em peso, é um processo bastante idêntico ao do zinco, apresentando no entanto resistência anticorrosiva muito superior ao zinco puro.

A primeira fase de controlo de qualidade do processo, além dos controlos diários feitos ao banho, começa com a medição da espessura dos revestimentos, com vista a ser assegurada a espessura mínima estabelecida pelas normas dos clientes. As amostras estudadas (perno-L, perno-C e parafuso M5x60) apresentaram valores de espessura dentro do estipulado.

Com vista à avaliação da sua resistência à corrosão, são feitos na empresa ensaios de câmara de nevoeiro salino, onde as amostras são expostas a ambiente salino. As normas do perno-L e do parafuso exigiam que estas amostras fossem sujeitas a este ensaio. A norma associada ao parafuso exigia que antes deste ensaio, as amostras do mesmo fossem expostas a choque térmico, com a finalidade de envelhecer o revestimento e assim aumentar a exigência da qualidade do mesmo. Os ensaios efetuados em ambos os tipos de peças não decorreram como era esperado. No caso do perno-L, o primeiro aparecimento de corrosão vermelha surgiu ao fim de 520 horas e de 525 horas, no caso do parafuso. O início da corrosão branca verificou-se 456 horas depois do início do ensaio, no perno-L e, 336 horas depois, no parafuso.

Mediu-se a microdureza dos revestimentos, embora não se tenham conseguido valores para o parafuso e para o perno-C devido às suas curvaturas serem maiores e as indentações não ficarem perfeitas para possível medição de diagonais. O valor médio de microdureza do perno-L, com acabamento ZnNi foi de 407 HV, estando este valor próximo do esperado para uma liga com 12% de Ni.

A rugosidade das amostras foi outro parâmetro estudado no decorrer da caracterização destes revestimentos, pois é bastante importante pelo facto de no parafuso se usar um acabamento específico para o aumento do coeficiente de atrito. Assim, a comparação entre as rugosidades das amostras foi um fenómeno interessante para a sua caracterização. O parafuso foi o que apresentou maior valor de rugosidade, como seria de esperar. Apresenta uma superfície muito rugosa em comparação com as outras amostras.

O perno-C apresenta um valor de rugosidade intermédio. São visíveis poros na superfície do revestimento, indicando a má dissolução do produto usado no acabamento. O perno-L apresenta o menor valor de rugosidade, verificado também pelas imagens da

superfície do revestimento, que se mostram mais homogêneas. No entanto, são visíveis múltiplas fissuras no mesmo.

O efeito da fragilização por hidrogénio foi estudado no perno-L pois, na norma do cliente exigia que este fosse desidrogenado. Com vista a estudar este fenómeno e a sua influência na dureza do material, este foi sujeito a desidrogenação. As amostras não desidrogenadas apresentaram dureza de 545 HV, as amostras desidrogenadas imediatamente após saída da linha apresentaram valores de dureza de 467 HV e as desidrogenadas após 22 horas, 536 HV. Assim, concluiu-se que a dureza do aço é afetada pelo tempo que passa entre a saída da linha e a colocação das amostras no forno. Ao fim de algum tempo, o revestimento funcionará como uma barreira e retém o hidrogénio, não podendo este ser eliminado tão facilmente.

O perno-L é uma referência considerada problemática na empresa em termos de qualidade. No decorrer da inspeção visual destas peças foram detetadas algumas com zonas fundidas. Foram feitos vários testes, durante um período alargado de tempo, com diferentes condições. Após o intensivo estudo acerca deste defeito concluiu-se que, tendo em conta dados recolhidos, este defeito é causado por possível descarga elétrica (não corrigida pelos retificadores) que danifica a superfície de algumas peças. Esta descarga elétrica, como já referido, é pontual, ou seja, ocorre e estabiliza, pois o revestimento de ZnNi deposita-se na cavidade anteriormente fundida.

Os custos calculados para a produção destes três tipos de peças mostraram que a amostra que fica mais dispendiosa é a de Perno-C, justificado pelo preço do produto usado para o acabamento (*Zyntek*), visto que este preço é muito mais elevado do que o do outro acabamento (TNT11). Através de medidas de melhoria no processo é possível recuperar alguns gastos, nomeadamente na prevenção da diminuição do arraste de banho entre tinas.

Este estágio permitiu-me conhecer a indústria de tratamentos de superfície, da qual se salienta a caracterização de revestimentos ZnNi e a indústria metalúrgica, de produção de parafusos. Permitiu-me adquirir uma variedade de conhecimentos nesta área que, em ambiente industrial, se tornaram mais fáceis de entender.

## Bibliografia

- [1] “NOF Metal Coatings.”, <http://www.nofmetalcoatings.com/>. Acedido: 07-Maio-2015.
- [2] “Retsacoat - Tratamento de Superfícies, Lda.”, [www.retsacoat.pt](http://www.retsacoat.pt). Acedido: 13-Fev-2015.
- [3] E. P. De Castro, R. M. De Sillos, “Manual Técnico: Tratamentos de superfícies,” (2012).
- [4] J. Davis, “*Corrosion: Understanding the basics.*” (2000).
- [5] V. Chiaverini, “*Tecnologia Mecânica vol. II: Processos de Fabricação e Tratamento*”, 2ª ed., p. 255–282, (1986).
- [6] P. Mordechay, Schlesinger; Milan, “Modern Electroplating,” 5ª ed., John Wiley & Sons, (2010).
- [7] T. V. Byk, T. V. Gaevskaya, and L. S. Tsybulskaia, “Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, p. 5817–5823, (2008).
- [8] T. Vasilache, S. Gutt, I. Sandu, V. Vasilache, G. Gutt, M. Risca, and a. V. Sandu, “Electrochemical Mechanism of Nickel and Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition,” *Recent Patents Corros. Sci.*, vol. 2, p. 1–5, (2010).
- [9] L. Magagnin, L. Nobili, and P. L. Cavallotti, “Metastable zinc-nickel alloys deposited from an alkaline electrolyte,” *J. Alloys Compd.*, vol. 615, p. S444–S447, (2014).
- [10] X. Qiao, H. Li, W. Zhao, and D. Li, “Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings,” *Electrochim. Acta*, vol. 89, p. 771–777, (2013).
- [11] “Electrofer4, Tratamentos de Superfície SA.”, [www.electrofer4.com](http://www.electrofer4.com). [Acedido: 12-Fev-2015].
- [12] X. G. Zhang, *Corrosion and electrochemistry of zinc.*, p. 349, (1996).

- [13] E. M. Oliveira, “Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga de Zn-Ni . Caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química , física e morfológica dos filmes de Zn-Ni ,” Universidade Federal de São Carlos, (2008).
- [14] C. Muller, M. Sarret, and M. Benballa, “Complexing agents for a Zn – Ni alkaline bath,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 519, p. 85 – 92, (2002).
- [15] H. Y. Lee and S. G. Kim, “Characteristics of Ni deposition in an alkaline bath for Zn-Ni alloy deposition on steel plates,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 135, p. 69–74, (2000).
- [16] N. Eliaz, K. Venkatakrishna; A. C. Hegde, “Electroplating and characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, p. 1969–1978, (2010).
- [17] T. F. E. & R. Association, “Hydrogen Embrittlement,” (2000).
- [18] Fastener Engineering & Design Support, “Embrittlement Methods for Fighting Hydrogen Embrittlement.”
- [19] ASM Handbook Committee, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, 9ª edição. ASM International, (2003).
- [20] “MSE 5320 Computational Materials Science.” <http://electronicstructure.wikidot.com/hydrogen-embrittlement-of-metals>. [Acedido: 10-Mar-2015].
- [21] “Tecnogeek.”, <http://tecnogeek.com.br/>. [Acedido: 05-Mar-2015].
- [22] Norma ISO 4042 - *Fasteners, Electroplated coatings.*, p. 23,(1999).
- [23] P. a. Schweitzer and P.E., *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods.*, p. 416,(2009).
- [24] D. F. Martins, “Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos,” (2009).

- [25] Ficha técnica: MacDermid Industrial, “Torque ’ N ’ Tension 11,” (2013).
- [26] Ficha técnica: MacDermid Industrial, “Torque ’ N ’ Tension 15,” (2013).
- [27] “European Steel and Alloy Grades/Numbers.” [www.steelnumber.com](http://www.steelnumber.com). [Acedido: 18-Maio-2015].
- [28] Ficha técnica: Fischer Instrumentation Ltd., “FISCHERSCOPE ® X-RAY Product Line X-Ray Fluorescence Measuring Instruments for the Measurement of Coating Thickness and Material Analysis.”
- [29] *Norma Portuguesa ISO 9227 - Ensaios de corrosão em atmosferas artificiais Ensaios de nevoeiro salino.* (2014).
- [30] *Norma Renault D17 1058 - Methode d’essai: Essai au brouillard salin neutre.* (2008).
- [31] R. S. Chaves, “Fragilização por hidrogênio em aços carbono,” Universidade Federal de Santa Catarina, (2008).
- [32] K. R. Sriraman, S. Brahimi, J. a Szpunar, J. H. Osborne, and S. Yue, “Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn – Ni Zn and Cd coatings,” *Electrochim. Acta*, vol. 105, p. 314–323, (2013).
- [33] A. L. Sperb, “Caracterização das ligas zinco-níquel eletrodepositadas a partir de solução de cloreto,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2001).
- [34] R. Volk, “SurTec Technical Letter 11 - Determination of the Drag-Out,” (2002).



## **Anexos**

Anexo A – Relatório de composição química do aço do perno L

Anexo B – Relatório de composição química do aço do perno C

Anexo C – Relatório de composição química do aço do parafuso

Anexo D – Ficha técnica do TNT 11

Anexo E – Relatório da resistência à câmara de nevoeiro salino do Perno L

Anexo F – Relatório da resistência à câmara de nevoeiro salino do parafuso

# Anexo A – Relatório de composição química do aço do perno L

**quijsano**

TREFILERIAS QUIJANO S.A.  
 Avda. José M<sup>o</sup> Quijano S/N  
 39400 Los Cuernales de Buelna  
 CANTABRIA ESPAÑA  
 TEL: +34 942 83 00 00  
 FAX: +34 942 83 23 15 / 942 83 23 64  
 Web: http://www.tquijano.com  
 e-mail: cometqn@tquijano.com

**CERTIFICADO**

(según EN 10204 3.1)

CONTROL DE CALIDAD

Entrega n<sup>o</sup>: 27118303.10  
 Fecha: 16.12.2014

Cliente: Cod 11  
 INKATOR S.A.

POL IND. COVA SOLERA S/N  
 08191 RUBÍ / BARCELONA

$\sigma(\text{ppm}) = 10 \cdot 50$   
 $\sigma 0,15$

**DATOS DEL ENVÍO**

Material: Q7140970RGARGO ALAMBRE KG 20MNB4 INKATOR RG 9.70 mm ISOTS 04 Q IM 021  
 Mat. Cliente: 1108.970222 Orden Fab.: 77107146  
 Acero: **20MNB5** Pedido TQ: 17068519/10  
 N<sup>o</sup> Ud. Peso: 009 / 7.675 KG Ref. cliente: 24753

Embalaje e identificación conforme especificaciones del cliente

**COMPOSICIÓN QUÍMICA:** Colada N<sup>o</sup> = G504570

	AL %	C %	Mn %	P %	S %	Si %	Cr %	Ni %	Mo %	W %	As %	Se %	Co %	Fe %
Max	0.052	0.025	0.0050	0.030	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Min	0.020	0.005	0.0005	0.010	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
Real	0.020	0.003	<b>0.0028</b>	<b>0.210</b>	0.003	0.003	0.005	0.007	<b>0.310</b>	0.005	0.002	0.0077	<b>0.050</b>	0.002

**ENSAYOS MECÁNICOS**

Características		Valores			
		Min	Max	Media	
Diámetro	MM	9.664/9.700	9.680	9.680	9.680
Resistencia	MPa	<b>520</b> 540-590	<b>423</b>	<b>431</b>	<b>427</b>
Estricción	%	66	77	80	78
Alargamiento en l = 5 d	%	38.1	48.5	43.3	
Tamaño grano		6	9	7	
Recalc 1:4	OK	OK			
Globulización	OK	OK			OK
Decarburación BIEN	OK	OK			OK
Defectos Internos	OK	OK			OK
Defectos Superficiales	OK	OK			OK

GSW desig. - C.23B1

*[Firma]*

TREFILERIAS QUIJANO, S.A.  
 Control Quality  
 Los Cuernales de Buelna  
 Cantabria - ESPAÑA

*[Firma]*

Confirmamos haber controlado este material y obtenido los valores indicados.

PROVEEDOR MATERIA PRIMA: GSW EAF + LF + CC

CONTROL DE CALIDAD



## Anexo B – Relatório de composição química do aço do perno C

**Ficha de Tratamento TT (BBI): 1245**  
**Data Emissão:** 17-03-2015  
**Data de Entrega:** 30-01-2015

<b>000819452001</b>		<b>PERNO CAB CIL REC PONT PILOTO</b>		<b>CAPA NEGRA 6,5X19,4</b>	
<b>N.Ord.Fabrico:</b> 147912	<b>Quant.:</b> 305	<b>Peso Unit:</b> 8,51	<b>Peso:</b> 2595,55	<b>Lote:</b> 0114791201	<b>Nº Cont:</b> 5
<b>Acabamento:</b>		<b>Dureza:</b>		<b>Diâmetro:</b>	
<b>Cód. Equipamento</b>		<b>Nome Equipamento</b>			
0650		Forno contínuo de têmpera e revenido 2000 Kg/h - BBI			
<b>Cód. Cliente</b>		<b>Nome Cliente</b>			
34520		INKATOR SA			


Cód. Tratamento	Descrição Tratamento	Processo
PTT.0600.1560	6.8 Oleado - 880°C/60min/0.30 - 650°C/100min	6.8 Oleado - 880°C/60min/0.30 - 650°C/100min



Acabamento:	<b>Oleado</b>	Peso Min:	<b>4kg</b>	Peso Máx.:	<b>6kg</b>
Classe:	<b>6.8</b>	Diâmetro Min:	<b>4mm</b>	Diâmetro Máx.:	<b>6mm</b>
Dureza:	<b>89-99</b>	Velocidade Tapete Balança:	<b>10</b>		
Temperatura Austenização 1,2:	<b>880 °C</b>	Temperatura Revenido:	<b>650 °C</b>		
Temperatura Austenização 3,4,5,6:	<b>880 °C</b>	Tempo Revenido:	<b>100 min</b>		
Tempo Austenização:	<b>60 min</b>	Temperatura Óleo:	<b>70 °C</b>		
Potencial Carbono %:	<b>0,30</b>				

Cód. Matéria Prima	Descrição Matéria Prima	Lote
202200751	<b>20MnB4</b> RecGlob DIA=07,50mm	T0750GS104037

Norma:	Temperabilidade Raio:	Temperabilidade Dureza:
--------	-----------------------	-------------------------

Composição Química													
Elemento	C	Mn	Si	P	S	B	Cr	Cu					
%	0,230	0,900	Máx	Máx	Máx	0,0008	Máx	Máx					
	0,180	1,200	0,300	0,0250	0,0250	0,0050	0,300	0,250					
Valor	0,205	0,925	0,089	0,0100	0,0020	0,0030	0,066	0,014					

<b>Observações</b>	
	 <p>Foto da Ficha do Artigo</p>

<b>Controlo</b>	<b>Entrada/Saída</b>
	
<b>Lançamento:</b> ____/____/____	<b>Encerramento:</b> ____/____/____
<b>Assinatura</b> _____	<b>Assinatura</b> _____

## Anexo C – Relatório de composição química do aço do parafuso

**Ficha de Tratamento TT (BBI): 662**  
Data Emissão: 11-02-2015  
Data de Entrega: 14-01-2015

**000427166009 PF CAB SEX F/ANI 8.8 ZNNI LUB M5x60 R22**

N.Ord.Fabrico: 143570 Quant.:130 Peso Unit: 8,9315 Peso: 1161,095 Lote: 0114357001 N° Cont:4

Acabamento: Oleado Dureza: 22-31 HR Diâmetro: 5 Classe: 8.8

Cód. Equipamento	Nome Equipamento
0650	Forno contínuo de têmpera e revenido 2000 Kg/h - BBI

Cód. Cliente	Nome Cliente
21660	ROBERT BOSCH ESPAÑA, FABRICA TRETO, S.A.

Cód. Tratamento	Descrição Tratamento	Processo
PTT.0800.058	8.8 oleado - 880°C/60min/0.30 - 470°C/100min	8.8 oleado - 880°C/60min/0.30 - 470°C/10

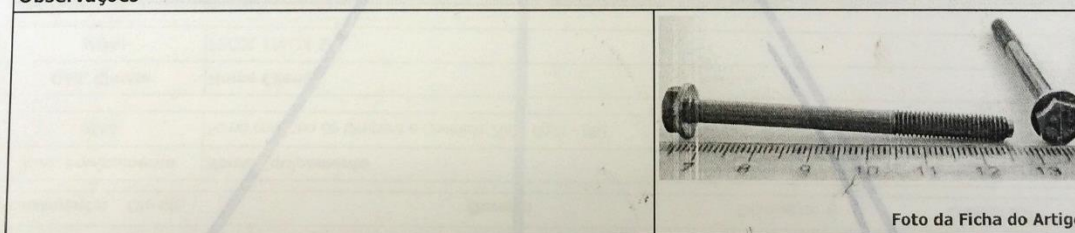
Acabamento: Oleado	Peso Min: 3kg	Peso Máx.: 6kg
Classe: 8.8	Diâmetro Min: 3,9mm	Diâmetro Máx.: 8,1mm
Dureza:	Velocidade Tapete Balança: 6	
Temperatura Austenização 1,2: 880 °C	Temperatura Revenido: 470 °C	
Temperatura Austenização 3,4,5,6: 880 °C	Tempo Revenido: 100 min	
Tempo Austenização: 60 min	Temperatura Óleo: 70 °C	
Potencial Carbono %: 0,30		

Cód. Matéria Prima	Descrição Matéria Prima	Lote
202200550	19MnB4=C23B RecGlob DIA=05,50mm	T0550GS103714

Norma: 19MnB4/ 22B2/ IN6B/ IF6B Recoz. Temperabilidade Raio: Temperabilidade Dureza:

Composição Química											
Elemento	C	Mn	Si	P	S	B	Al				
%	0,230	0,800	Máx	Máx	Máx	0,0008	Mín				
	0,170	1,150	0,400	0,0300	0,0350	0,0050	0,0200				
Valor	0,200 ✓	0,850 ✓	0,083 ✓	0,0060 ✓	0,0030 ✓	0,0034 ✓	0,0275 ✓				

### Observações



### Controlo



### Entrada/Saída



Lançamento: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Encerramento: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Assinatura \_\_\_\_\_

Assinatura \_\_\_\_\_

## Torque'N'Tension 11

### *Friction Control*

#### The Right Combination For Performance And Friction

**Torque'N'Tension 11** is a sealer with integrated lubricant for zinc and zinc alloy passivated films. It is designed to meet specifications requiring coefficient of friction properties between 0.09 – 0.13. Supplied as a ready to use liquid. It is usually applied by a one step immersion process. It can be applied over all electroplated or mechanically plated zinc & zinc alloy deposits, including zinc-nickel.

**Torque'N'Tension 11** also significantly improves the corrosion performance of the plated coating. Components treated with **Torque'N'Tension 11** will retain this excellent corrosion resistance even after thermal shock treatment.

The **Torque'N'Tension** range continues MacDermid's commitment to developing innovative products, providing friction control and enhanced corrosion performance.



#### Key Features

- Coefficient of friction between 0.09 - 0.13
- Increases corrosion protection
- Resistant to thermal shock
- Film contains a UV tracer
- Approved by the automotive industry



# Torque'N'Tension 11

## Friction Control

### The Right Combination For Performance And Friction

The use of torque (turning or twisting force) has long been associated with methods of tightening and inspecting bolts. The object of tightening bolts is to achieve a minimum tension (straight pull), not torque, in the bolts.

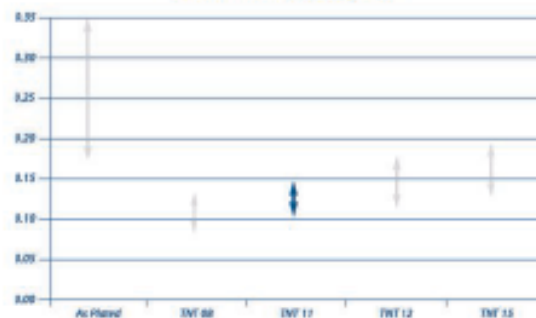
As a nut and bolt are tightened the components to be fastened are clamped together. The thread angle in the bolt converts the force applied into tension (or stretch) in the bolt shank. The amount of the tension created in the bolt is critical, because when a bolt is tensioned correctly it is working at its optimum efficiency and will resist coming undone.

Most coatings designed for threaded fasteners, particularly in automotive applications, will need to meet demanding torque-tension requirements.

The relationship between the Torque, Tension and coefficient of friction forces is an important factor in ensuring a fastener secures a joint with maximum force, whilst remaining below the fasteners designed failure point (proof load).

Due to the very unpredictable friction values of zinc based coatings, torque-tension modifiers are frequently employed, especially on fasteners. These products are usually applied as part of the finishing process to ensure consistent friction properties. Achieving the correct tension in fasteners is vital if a joint of fixing is to remain secure under load, without compromising the strength or integrity of the fastener or joint.

CoF - MacDermid Lubricants on Zinc - Nickel Electroplate



**Torque:** is a measurement of force, in this case the force required to turn and tighten a fastener to secure a joint.

**Tension:** is a measure of stored energy or stretch induced in a fastener once it is tightened.

**Coefficient of Friction:** is a term used for describing the material surface conditions that determine torque-tension.

It takes more than innovative, high performance products and superior technical service to help our customers compete and win in today's global marketplace. It takes a total commitment to understanding their needs and the ability to provide the right solutions—every time.

When success is your only goal, trust MacDermid.



For more information, please contact us at:

[prodinfo@macdermid.com](mailto:prodinfo@macdermid.com)

[www.macdermid.com/industrial](http://www.macdermid.com/industrial)

© 2012 MacDermid Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of their respective owners.

**RETS A COAT**  
PORTUGAL Tratamentos Anti-Riscos

## IDENTIFICAÇÃO

PASADOR

Ensaio Nº:				Data início:		11-03-2015		Data fim:			
Designação:		Peça 2103.2699			Código:		FG2INK102			Pedido 35733	
Acabamento:		ZN/NI + SELANTE + DESID		Hrs		Localização:		Vareta N-6			
Medição Espessura (µm):		MÉDIA: 12,54		Nº de Amostras		5		A		B C D E F G	
Cliente:		INKATOR		Data Produção: 04-03-2015		Especificação Espessura (µm): 8 - 14 µm		Especificação Resist. Corrosão Branca (horas):		200 h	
Nota de agressividade: (1 a 5): ..... conforme entre 2 e 3)				Data Validação ensaio agressividade:				Especificação Resist. Corrosão Vermelha (horas):		720 h	

A: sem vestígios de oxidação      B: Oxidação Branca  $\leq$  a 5%      C: Oxidação Branca  $>$  a 5%      D: início de Corrosão Vermelha

A: sem vestígios de oxidação				B: Oxidação Branca ≤ a 5%				C: Oxidação Branca > a 5%				D: início de Corrosão Vermelha									
D																					
C																	X	X	X		
B		X			X	X	X	X	X				X	X	X	X					
A	X																				
Data	12-03	13-03	14-03	15-03	16-03	17-03	18-03	19-03	20-03	21-03	22-03	23-03	24-03	25-03	26-03	27-03	28-03	29-03	30-03	31-03	01-04
Horas	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	264	288	312	336	360	384	408	432	456	480	504

D																								
C	X					X	X	X	X	X														
B																								
A																								
Data	02-04	03-04	04-04	05-04	06-04	07-04	08-04	09-04	10-04	11-04	12-04	13-04	14-04	15-04	16-04	17-04	18-04	19-04	20-04	21-04	22-04			
Horas	528	552	576	600	624	648	672	696	720	744	768	792	816	840	864	888	912	936	960	984	1008			

Cotação B: CB ≤ 5%	Cotação C: CB > 5%	Cotação D: C. Vermelha	Duração Ensaio:
(Horas):	(Horas):	(Horas):	(Horas):

## CONCLUSÕES DO ENSAIO

☐ **Conforme**
☐ **Não Conforme**

Acções a tomar: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Observações: Ensaio yocua

528h- CV em 2 anos  
624h- CV 4 anos

Realizado:		Aprovado:		Página: ____/____
O.TRAB. Nº 15/2497	VISCOSIDADE:	GAMA FAB. Nº -	ROT.:	Cr VI (g/kg):

DQ.033.01 (02/01/2014)

**RETSACOAT**  
PORTUGAL LABORATORY ANALYTICAL

# Relatório de Câmara de Nevoeiro Salino

## IDENTIFICAÇÃO

Ensaio N°:		Data início:	30-03-2015	Data fim:	
Designação:	PF CAB SEX FIANI 8.8 ZnNi LUB M5X60 R22	Código:	000427166009	Pedido	15/719
Acabamento:	ZN/Ni TRANS + TNT15	Hrs	Localização:	Vareta	B-7
Medição Espessura (µm):	MÉDIA: 10,00	Nº de Amostras	4	A	B C D E F G
Cliente:	PECOL AUTOMOTIVE	Data Produção:	12-02-2015	Especificação Espessura (µm):	8µm
			Especificação Resist. Corrosão Branca (horas):	168 h	
Nota de agressividade: (1 a 5): ..... conforme entre 2 e 3)			Data Validação ensaio agressividade:	Especificação Resist. Corrosão Vermelha (horas):	720 h

## RESULTADOS DO ENSAIO

A: sem vestígios de oxidação										B: Oxidação Branca ≤ a 5%										C: Oxidação Branca > a 5%										D: início de Corrosão Vermelha									
D																																							
C																				X	X	X	X	X												X			
B																				X	X	X	X																
A	X	X	X																																				
Data	31-03	01-04	02-04	03-04	04-04	05-04	06-04	07-04	08-04	09-04	10-04	11-04	12-04	13-04	14-04	15-04	16-04	17-04	18-04	19-04	20-04																		
Horas	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	264	288	312	336	360	384	408	432	456	480	504																		

D																																					
C	X	X	X	X																X	X	X															
B																																					
A																																					
Data	21-04	22-04	23-04	24-04	25-04	26-04	27-04	28-04	29-04	30-04	01-05	02-05	03-05	04-05	05-05	06-05	07-05	08-05	09-05	10-05	11-05																
Horas	528	552	576	600	624	648	672	696	720	744	768	792	816	840	864	888	912	936	960	984	1008																

Alterações no aspecto pontos brancos, pontos negros: ..... Horas

## CONCLUSÕES DO ENSAIO

<input type="checkbox"/> Conforme	<input type="checkbox"/> Não Conforme
Ações a tomar: _____	
Observações: ENSAIO _JOANA	
504h - CV uma nova	
528h - EV 2 rosas	
672h - CV vas 5 amostras	
Realizado:	Aprovado:
O.TRAB. Nº 15/1822	VISCOSIDADE:
GAMA FAB. Nº -	ROT.:
Cr VI (g/kg):	Página: ____ / ____

DQ.033.01 (02/01/2014)

